

CT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 H01G 9/038, 9/058, 9/155		A1	(11) 国際公開番号 (43) 国際公開日	WO00/57440 2000年9月28日(28.09.00)
(21) 国際出願番号	PCT/JP00/01735		(81) 指定国	CA, CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(22) 国際出願日	2000年3月22日(22.03.00)		添付公開書類	国際調査報告書
(30) 優先権データ				
特願平11/78086	1999年3月23日(23.03.99)	JP		
特願平11/78087	1999年3月23日(23.03.99)	JP		
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)				
日清紡株式会社(NISSHINBO INDUSTRIES, INC.)[JP/JP]				
〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町二丁目31番11号				
Tokyo, (JP)				
(72) 発明者 ; および				
(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ)				
垣紀美代(HATA, Kimiyo)[JP/JP]				
佐藤貢哉(SATO, Takaya)[JP/JP]				
〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号				
日清紡株式会社 研究開発センター内 Chiba, (JP)				
(74) 代理人				
小島隆司. 外(KOJIMA, Takashi et al.)				
〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目16番12号				
銀座大塚ビル2階 Tokyo, (JP)				
(54) Title: ELECTROLYTE COMPOSITION FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR, SOLID POLYMER ELECTROLYTE, COMPOSITION FOR POLARIZABLE ELECTRODE, POLARIZABLE ELECTRODE, AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR				
(54) 発明の名称 電気二重層キャパシタ用電解質組成物、固体高分子電解質、分極性電極用組成物、及び分極性電極並びに電気二重層キャパシタ				
(57) Abstract An electrolyte composition for electric double layer capacitors having a high ionic conductivity, a high surface tackiness, and an excellent retention of shape, a solid polymer electrolyte, a composition for polarizable electrodes having a high adhesion, a high dielectric, and an excellent retention of shape, a polarizable electrode, and a high-performance electric double layer capacitor comprising them are disclosed.				

高いイオン導電性と高い粘着性、更には形状保持性を有する電気二重層キャパシタ用電解質組成物及び固体高分子電解質、高い接着性と誘電性、更には優れた形状保持性を有する分極性電極用組成物及び分極性電極、並びにこれらから構成される高性能な電気二重層キャパシタを提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スードアン
AL	アルベニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スウェーデン
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルガリア・ファン	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	共和国		TT	トリニダッド・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴー	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーコースラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明細書

電気二重層キャパシタ用電解質組成物、固体高分子電解質、分極性電極用組成物、及び分極性電極並びに電気二重層キャパシタ

5 技術分野

本発明は、各種電子機器のバックアップ用途等に好適に用いられる電気二重層キャパシタ用電解質組成物及び固体高分子電解質、分極性電極用組成物及び分極性電極、並びにこれらから構成される電気二重層キャパシタに関する。

10 背景技術

現在用いられているコンピュータには、メモリのバックアップ用電源として電気二重層キャパシタ (capacitor) が利用されている。このキャパシタは電極と電解液との界面で形成される電気二重層を利用するものであり、小型かつ大容量で、繰り返し寿命が長いという特徴を有する。

近年、民生用電子機器（例えば携帯電話等の携帯機器）のポータブル化、コードレス化が急速に進むにつれて、電気二重層キャパシタへの要望も高まっている。このような観点から、特に非水系電解液を用いる電気二重層キャパシタは水溶液系のものと比較して高電圧、高エネルギー密度を有するところからその期待は大きく、開発が急がれている。

従来、この分野では二次電池が用いられていた。しかし、機器の小電力化によりバックアップ電流が減少したことやサイクル寿命、使用温度範囲などの点で電気二重層キャパシタの方が優れているため、電気二重層キャパシタが広く用いられるようになってきている。

このような電気二重層キャパシタの構造は、左右一対の集電体上に正負の電極（分極性電極）が設けられたものである。

具体的には、これら正負電極（分極性電極）は、活性炭等の高面積

材料に電極の導電性を向上させるための導電材を加えて、バインダーでアルミニウム箔等の集電体上に担持させた構造を備えたものである。

この場合、正負電極間には、セパレータが介在されており、通常電極及びセパレータには電解液が含浸されている。

しかしながら、上記従来の電気二重層キャパシタでは、正負電極と電解質（セパレータ）との接着性、粘着性が低く、特にフィルム状の電気二重層キャパシタとの場合にはその影響が大きいという問題がある。

即ち、フィルム状電気二重層キャパシタは、上述したように、正極／電解質（セパレータ）／負極の構成をとり、この正極／電解質（セパレータ）／負極のコンポジットを巻き込んで缶に納める円筒状キャパシタと異なり、フィルム状キャパシタでは巻き込み圧がかからないため、正極／電解質間、電解質／負極間に圧力がかからず、正極及び負極と電解質間とが離れやすくなっている。従ってフィルム状電気二重層キャパシタにおいて、正極と負極の間に配される電解質（セパレータ）には、電解質としての役割以外に、正負両極を強固に接着する機能、つまり粘着性、接着性が必要となる。

一方、電気二重層キャパシタにおいて、活性炭等の高面積材料のスラリーを金属集電体に担持させるためのバインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース等が用いられている。中でもポリフッ化ビニリデンは優れた皮膜形成能を有するものである。

しかしながら、これらバインダーは、いずれもイオン導電性塩を高濃度に溶解する能力を備えておらず、バインダー自体が高いイオン導電性を備えたものではない。しかも、集電体への強い密着力、低い直流抵抗、及び大きい静電容量を同時に満足し得るものではなかった。

他方、電極／電解質（セパレータ）間の界面抵抗を下げるため、電極バインダーとして、電解質に使用するものと同じポリマーをバイン

ダー樹脂として用いることが望まれる。

この場合においても、電極バインダーには、活性炭等の高面積材料を結合する機能、つまり、粘着性、接着性が必要となる。

5 このように、今までに報告されている電気二重層キャパシタ用バインダー樹脂及び固体高分子電解質は、いずれも粘着性や接着性、その他の性能の点で劣るものであり、更なる改良、改善が望まれている。

発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高いイオン導電性と高い粘着性、更には形状保持性を有する電気二重層キャパシタ用電解質組成物及び固体高分子電解質、高い接着性と誘電性、更には形状保持性を有する分極性電極用組成物及び分極性電極、並びにこれらから構成される電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

本発明者は、上記目的を達成するため銳意検討を重ねた結果、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物とイオン導電性塩とを主成分とする電気二重層キャパシタ用電解質組成物においてイオン導電性をより高めるためには、高分子化合物の単位重量当たりのイオン導電性塩が溶解し得るポリオキシアルキレン部分の導入割合を上げることが効果的であることを知見した。

20 即ち、従来のセルロース等の天然高分子物質にポリオキシアルキレンの分岐鎖を導入する場合、例えば、セルロースユニット当たり 10 モル単位長のポリオキシエチレン基を導入する場合には、

セルロースの繰り返し単位の分子量 $(C_6H_{10}O_5) = 162$
10 モルのポリオキシエチレン基の分子量

$$[(C_2H_2O)_{10} - H] = 441$$

25 であるから、セルロース誘導体の単位重量当たりに占めるイオン導電性塩が溶解する部分であるポリオキシエチレン基の分率（ポリオキシエチレン分率）は、

ポリオキシエチレン分率

$$= 441 / (441 + 161) = 0.733$$

となる。

これに対し、セルロース等の天然高分子物質よりユニット分子量が小さい高分子化合物、例えばポリビニルアルコール（PVA）を主鎖に用いると、

PVAの繰り返し単位の分子量（CH₂CH(OH)）= 44

10 モルのポリオキシエチレン基の分子量

$$[(CH_2CH_2O)_{10} - H] = 441$$

であるから、

10 ポリオキシエチレン分率

$$= 441 / (441 + 44) = 0.909$$

となり、ポリオキシエチレン分率が上がるため、より沢山のイオン導電性塩を溶解させることができると共に、分子中にイオンが移動するポリオキシエチレン部分が多くなるので、イオン移動がしやすくなり、その結果、高いイオン導電性を実現できることを知見した。

一方、フィルム状電気二重層キャパシタを固体高分子電解質（セパレータ）介在させて組立てる場合、この固体高分子電解質は電気二重層キャパシタのバインダー成分としても使われるため、高いイオン導電性と同時に、粉体状の電池活性物質を結合する機能、即ち、粘着性が必要とされる。また一般的に、固体高分子電解質を用いたフィルム状電気二重層キャパシタは、分極電極／固体電解質（セパレータ）／分極電極の構成をとり、この分極電極／固体電解質（セパレータ）／分極電極のコンポジットを巻き込んで缶に納める円筒状キャパシタと異なり、フィルム状電気二重層キャパシタでは巻き込み圧がかからないため、分極電極／固体電解質間、固体電解質／分極電極間に圧力がかからず、一対の分極電極と固体電解質（セパレータ）間とが離れやすくなってしまっており、一対の分極電極の間に配されるセパレータには、電解質としての役割以外にも分極性電極を強固に接着する機能、つまり、粘着性、接着性が必要となる。

そして、これらの点に鑑み、本発明者が更に鋭意検討を進めた結果、(A) 分子中に下記一般式(1)で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物の上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物と(B)イオン導電性塩とを主成分とする電気二重層キャパシタ用電解質組成物、又は(A)成分の高分子化合物と(B)イオン導電性塩と(C)架橋可能な官能基を有する化合物とを主成分とする電気二重層キャパシタ用電解質組成物が、オキシアルキレン分率が高いために、多くのイオン導電性塩を溶解できる能力を有すると共に、分子中にイオンが移動するオキシアルキレン部分が多くなるのでイオン移動がしやすくなり、その結果、高いイオン導電性を発現できると共に、高い粘着性を備え、高面積材料及び導電材を強固に結合できる優れたバインダー成分としての役割を有すること、また、上記(C)成分の化合物が架橋することによって得られるポリマーの三次元網目構造に、上記(A)成分の高分子化合物の分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目¹(semi-Interpenetrating Polymer Network; (semi-IPN))構造を有すると共に、上記(B)成分のイオン導電性塩を含む固体高分子電解質は、形状保持能力は飛躍的に向上するが、結晶構造は形成せず、マトリックスはアモルファス(無定形)であるため、高いイオン導電性と高い粘着性を有し、電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質として最適なものであること、並びにこれらから構成される電気二重層キャパシタが優れた性能を有することを見出し、本発明を完成したものである。

従って、本発明は、

第1に、(A)分子中に下記一般式(1)で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子

化合物と、(B) イオン導電性塩とを主成分とすることを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解質組成物、



第 2 に、(A) 分子中に上記一般式 (1) で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度 20 以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度 0.3 以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物と、(B) イオン導電性塩と、(C) 架橋可能な官能基を有する化合物とを主成分とすることを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解質組成物、

第 3 に、上記 (C) 成分の化合物が架橋することによって得られるポリマーの三次元網目構造に、上記 (A) 成分の高分子化合物の分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目構造を有すると共に、上記 (B) 成分のイオン導電性塩を含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質、

第 4 に、(A) 分子中に上記一般式 (1) で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度 20 以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度 0.3 以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物と、(D) 高面積材料と、(E) 導電材とを主成分とすることを特徴とする分極性電極用組成物、

第 5 に、(A) 分子中に上記一般式 (1) で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度 20 以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度 0.3 以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物と、(C) 架橋可能な官能基を有する化合物と、(D) 高面積材料と、(E) 導電材とを主成分とすることを特徴とする分極性電極

用組成物、

第 6 に、上記第 4 又は第 5 の分極性電極用組成物を集電体上に塗布してなることを特徴とする分極性電極、

第 7 に、一対の分極性電極の間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記一対の分極性電極として上記分極性電極を用いると共に、上記セパレータとしてセパレータ基材にイオン導電性塩含有溶液を含浸させてなるセパレータを用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ、

第 8 に、一対の分極性電極の間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記一対の分極性電極として上記分極性電極を用いると共に、上記セパレータとしてセパレータ基材に上記第 1 又は第 2 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物を塗布又は含浸させてなるセパレータを用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ、

第 9 に、一対の分極性電極の間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記一対の分極性電極として上記分極性電極を用いると共に、上記セパレータとして上記第 1 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物からなる固体高分子電解質層を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ、及び

第 10 に、一対の分極性電極の間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記一対の分極性電極として上記分極性電極を用いると共に、上記セパレータとして上記第 3 の電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ

を提供する。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の合成例 1 のジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールの ^{13}C - NMR スペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明につき、更に詳しく説明する。

本発明の電気二重層キャパシタ用電解質組成物は、下記第1又は第2の構成成分を有するものである。

第1に、(A) オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、(B) イオン導電性塩とを主成分とする。

第2に、(A) オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、(B) イオン導電性塩と、(C) 架橋可能な官能基を有する化合物とを主成分とする。

まず、本発明の第1の電気二重層キャパシタ用電解質組成物について説明する。

上記(A)成分の高分子化合物は、分子中にポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上、好ましくは30以上、更に好ましくは50以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部がオキシアルキレン含有基によって置換されたものである。なお、上記平均重合度の上限は2000以下、特に200以下であることが好ましい。また、ここでの平均重合度は数平均重合度である。重合度があまりに高い高分子化合物は、粘度が高くなりすぎ、取り扱いが難しくなるので、好ましい重合度の範囲は20～500量体である。

ここで、上記ポリビニルアルコール単位は、本発明の高分子化合物の主鎖を構成し、下記一般式(1)で示されるものである。



25

上記式(1)において、nは20以上、好ましくは30以上、更に好ましくは50以上であり、また、その上限は2000以下、特に2

0.0以下であることが好ましい。

本発明のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、上記平均重合度範囲を満たし、かつ分子中のポリビニルアルコール単位の分率が9.8モル%以上のホモポリマーが好適であるが、特に制限されず、上記平均重合度範囲を満たし、かつポリビニルアルコール分率が好ましくは6.0モル%以上、より好ましくは7.0モル%以上のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がホルマール化されたポリビニルホルマール、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がアルキル化された変性ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンビニルアルコール)、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、その他の変性ポリビニルアルコールなどを用いることができる。

本発明の高分子化合物は、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基(なお、このオキシアルキレン基は、その水素原子の一部が水酸基によって置換されていてもよい)で置換されているものであり、好ましくは3.0モル%以上、より好ましくは5.0モル%以上置換されていることが好ましい。

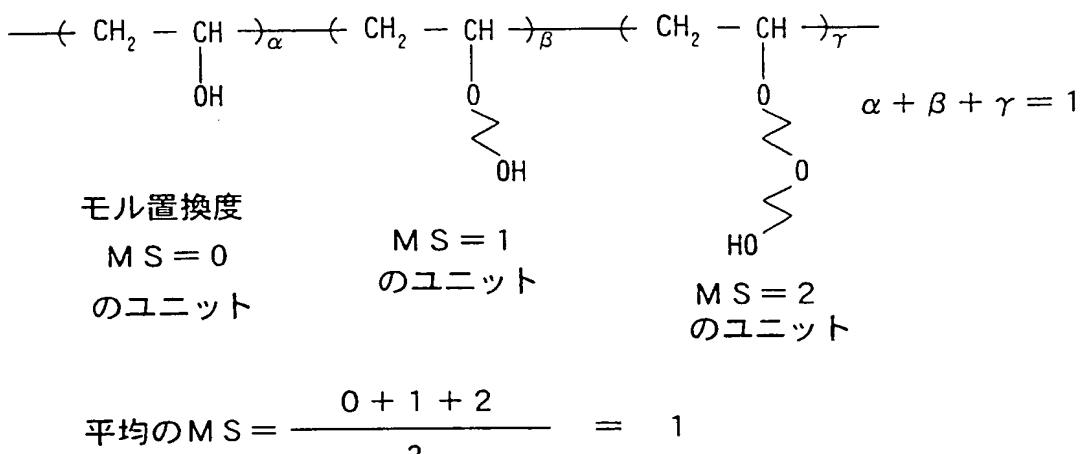
なお、平均のモル置換度(MS)は、仕込み重量と反応生成物の重量を正確に測定することで算出できる。例えば、PVA 10 gをエチレンオキシドと反応させ、得られたPVA誘導体の量が15 gであった場合を考える。PVAの単位は-CH2CH(OH)-であるから、単位分子量は44である。一方、反応生成物であるPVA誘導体は、-CH2CH(OH)-の-OH基が-O-(CH2CH2O)_n-H基になったものであるから、その単位分子量は44+44nである。従って、反応に伴う重量増加分は44nに相当するので、下記の通りとなる。

$$\frac{PVA}{PVA \text{ 誘導体}} = \frac{44}{44 + 44n} = \frac{10g}{15g}$$

$$440 + 440n = 660$$

$$n = 0.5$$

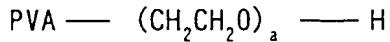
それ故、上記の例では $MS = 0.5$ と計算できる。なお、この値はあくまで平均のモル置換度を表しているにすぎない。即ち、未反応の PVA 単位の量や反応によって導入されたオキシエチレン基の長さは特定できない。



ここで、上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物にオキシアルキレン含有基を導入する方法としては、①ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物にエチレンオキシド等のオキシラン化合物を反応させる方法、又は、②ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物に水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物を反応させる方法が挙げられる。

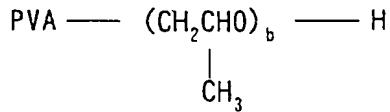
上記①の方法では、オキシラン化合物としてエチレンオキシド、プロピレンオキシド、及びグリシドールから選ばれる 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

この場合、エチレンオキシドを反応させれば、下記式で示されるようにオキシエチレン鎖が導入される。



[但し、 $a = 1 \sim 10$ 、特に $1 \sim 5$ が好ましい。]

また、プロピレンオキシドを反応させれば、通常、下記式で示されるようにオキシプロピレン鎖が導入される。

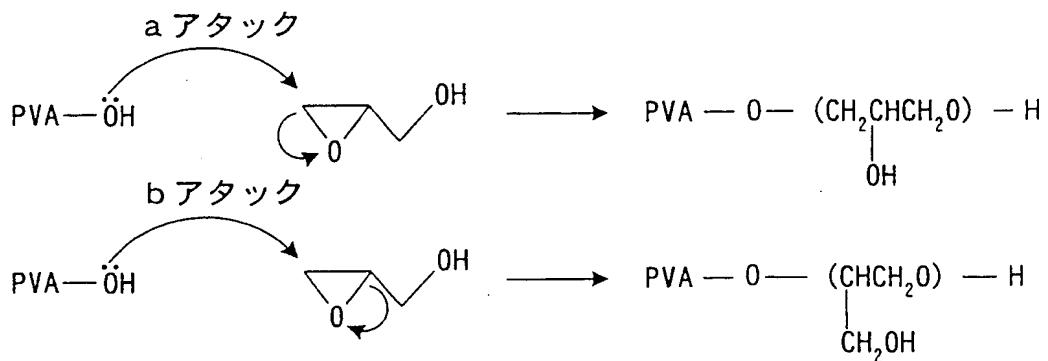


5

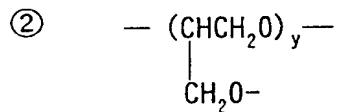
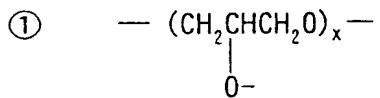
[但し、 $b = 1 \sim 10$ 、特に $1 \sim 5$ が好ましい。]

更に、グリシドールを反応させれば、下記式で示されるように2つの分岐鎖①、②が導入される。

PVAの水酸基とグリシドールの反応は、 a アタックと b アタックの2種が考えられる。1つのグリシドールが反応すると、新しく2つの水酸基が生じ、その水酸基が再びグリシドールと反応する。その結果、PVA単位の水酸基上に下記①、②の2つの分岐鎖が導入される。



PVA-OH: PVAユニットの水酸基



なお、 $x + y$ の値は 1 ~ 10 が好ましく、より好ましくは 1 ~ 5 である。 x と y の量比は特に規定されないが、一般には $x : y = 0.4 : 0.6 \sim 0.6 : 0.4$ の範囲に入る場合が多い。

ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と上記のオキシラン化合物との反応は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、種々のアミン化合物などの塩基性触媒を用いて行うことができる。

具体的には、ポリビニルアルコールとグリシドールとの反応を例にとって説明すると、反応容器内に溶媒とポリビニルアルコールを仕込む。この場合、必ずしもポリビニルアルコールが溶媒に溶解する必要はなく、均一に溶けていても、或いはポリビニルアルコールが溶媒に懸濁状態であっても構わない。この溶液に所定量の塩基性触媒、例えば水酸化ナトリウムの水溶液を添加して暫く攪拌した後、溶媒で希釈したグリシドールを添加する。所定温度で所定時間反応させた後、ポリビニルアルコールを取り出す。ポリビニルアルコールが溶解していない場合は、グラスフィルターなどを用いて濾別する。また、溶解し

ている場合は、アルコールなどを注下して沈殿させ、その沈殿をグラスフィルターなどを用いて濾別する。精製は、水に溶解して中和し、イオン交換樹脂を通すか、透析を行い、凍結乾燥してジヒドロキノフロピル化ポリビニルアルコールを得ることができる。

なお、ポリビニルアルコールとオキシラン化合物との反応比は、モル比で好ましくは1:10、より好ましくは1:20である。

また、②の水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物は、下記一般式(2)で示されるものを用いることができる。



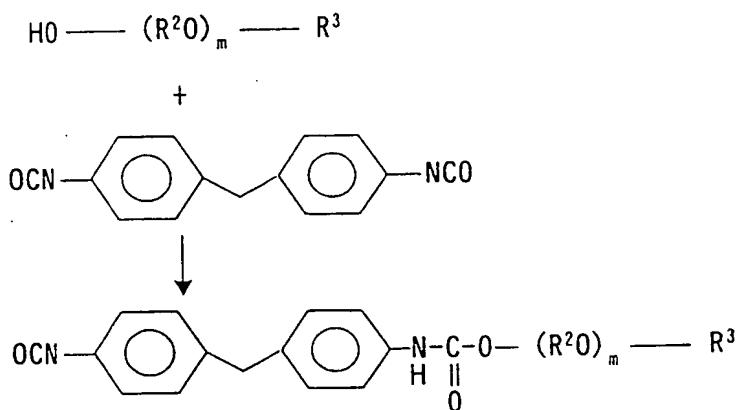
式(2)中、Aは水酸基との反応性を有する一価置換基であり、例えばイソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸基、カルボン酸塩化物基、エステル基、アミド基、フッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、ケイ素を含有する反応性置換基、及びその他の水酸基と反応可能な一価置換基が挙げられ、これらの中でも反応性の点からイソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸塩化物基が好ましい。

なお、カルボン酸基は酸無水物であってもよい。また、エステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基が好ましい。ケイ素を含有する反応性置換基としては、末端にSiH基、SiOH基等を有するものが挙げられる。

更に、上記イソシアネート基、エポキシ基等の水酸基との反応性基は、直接R²Oのオキシアルキレン基に結合していてもよく、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基、NH基、N(C₂H₅)基、N(C₂H₅)基等の窒素含有基、SO₂基等が介在してもよい、好ましくは炭素数1~10、特に1~6のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基などを介してR²Oのオキシアルキレン基に結合してもよい。

例えば、このような置換基Aを持つポリオキシアルキレン基として、ポリオキシアルキレン基の末端水酸基にポリイソシアネート化合物

を反応させた物質も使用できる。この場合、イソシアネート基を有する化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物が使用できる。例えば、下記反応で得られるような化合物が使用できる。



R^2O は炭素数2～5のオキシアルキレン基、例えば $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ などが挙げられる。mはオキシアルキレン基の付加モル数を示し、この付加モル数(m)は好ましくは1～100、より好ましくは1～50である。

この場合、上記式 $(\text{R}^2\text{O})_m$ で示されるポリオキシアルキレン鎖としては、特にポリエチレングリコール鎖、ポリプロピレングリコール鎖、又はポリエチレンオキシド(EO)／ポリプロピレンオキシド(PO)共重合体鎖が好ましい。これらポリオキシアルキレン鎖の重量平均分子量は好ましくは100～3000、より好ましくは室温で液体状態になる分子領域である重量平均分子量200～1000の範囲のものが好ましい。

R³は片末端封鎖基であり、水素原子又は炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基、又はR⁴CO—基（R⁴は炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基）を示す。

上記炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基としては、
5 例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基、水酸基、H(OR²)_z—基（R²は炭素数2～4のアルキレン基、zは1～100の整数）、アミノ基、アミノアルキル基、ホスホノ基などで置換したもの、例えば、シアノエチル基、シアノベンジル基、その他のアルキル基にシアノ基が結合した置換基、クロロメチル基、クロロプロピル基、ブロモエチル基、トリフロロプロピル基等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。なお、一価炭化水素基としては、炭素数1～8のものが好ましい。

R⁴CO—基としては、例えばR⁴は炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基が挙げられ、好ましくはR⁴はシアノ基で置換されていてもよいアルキル基又はフェニル基であり、アシル基、ベンゾイル基、シアノベンゾイル基などが好ましい。

上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と上記水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物との反応は、上記オキシラン化合物の場合と同様に行うことができる。

なお、ポリビニルアルコールと水酸基との反応性を有する置換基を

末端に有するポリオキシアルキレン化合物との反応比は、モル比で好ましくは1:1～1:20、より好ましくは1:1～1:10である。

本発明のポリビニルアルコール単位にオキシアルキレン含有基を導入した高分子化合物の構造は、 ^{13}C -NMRにより確認することができる。例えば、ポリビニルアルコールにグリシドールを反応させたジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを ^{13}C -NMR (Varian VXR 300 NMR spectrometerを用い、溶媒 D_2O でDEPT測定)で測定した場合、図1に示すように、PVA由来のピークとグリシドール由来のジヒドロキシプロピル基のピークが認められる。

この場合、本発明のオキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物が、どれだけのオキシアルキレン基を有しているかという分析は、NMRや元素分析など種々の方法で測定可能であるが、仕込みポリマーと反応により生成したポリマーの重量増加から求める方法が簡便である。例えば、収量から求める方法は、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の仕込み量と反応により得られたオキシアルキレン基を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の重量を正確に測定し、その差から導入されたオキシアルキレン鎖の量(平均モル置換度)を上述したようにして求めることができる。

この平均モル置換度(MS)は、ビニルアルコール単位当たり何モルのオキシアルキレン基が導入されているかを示す指標であり、本発明の高分子化合物において、平均モル置換度は0.3以上であることが必要であり、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.7以上、更に好ましくは1.0以上であることが好ましい。この場合、平均モル置換度の上限値は特に制限されないが、高くて20以下であることが好ましい。平均モル置換度が小さすぎるとイオン導電性塩が溶解せず、イオンの移動度も低く、イオン導電性が低い値となってしまう

おそれがあり、一方、ある程度以上高くなればイオン導電性塩の溶解性や移動度は変わらなくなるので、大きすぎても無駄になる。

本発明のオキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、その平均重合度の大小により、室温（20℃）で粘度の高い水飴状液体からゴム状の固体状態まで見かけ形状が変化し、平均重合度の大きなものほど、室温（20℃）で流動性の低い、いわば固体（軟性ペースト固体）と呼べるものとなる。

また、本発明の高分子化合物は、平均重合度の大小に拘わらず、直鎖状ポリマーではなく、高度に分岐した分子鎖の絡み合いによるアモルファス（無定形）ポリマーである。

次に、本発明のオキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、分子中の水酸基（ポリビニルアルコール単位由来の残存水酸基、及び導入されたオキシアルキレン含有基由来の水酸基の合計）の一部又は全部、好ましくは10モル%以上をハロゲン原子、炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基、R¹C=O-基（R¹は炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基）、R¹₃Si-基（R¹は上記と同じ）、アミノ基、アルキルアミノ基及びリン原子を有する基から選ばれる1種又は2種以上の一価の置換基により封鎖し、水酸基封鎖ポリマー誘導体を得ることができる。

この場合、上記置換基によるオキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の水酸基の封鎖には、①高濃度にイオン導電性塩を含むポリマーにおいて、低誘電率の高分子マトリックス中では解離したカチオンと対アニオンの再結合が生じやすく、導電性の低下が生じるが、高分子マトリックスの極性を上げるとイオンの会合が起こりにくくなるので、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の水酸基に極性基を導入することにより、マトリックス高分子の誘電率を上げる目的と、②高分子化合物に疎水性、難燃性などの優れた特性を付与する目的とがある。

上記①高分子化合物の誘電率を上げるために、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と水酸基反応性の化合物とを反応させることにより、この高分子化合物の水酸基を高極性の置換基で封鎖する。

このような高極性の置換基としては、特に制限されるものではないが、イオン性の置換基より中性の置換基の方が好ましく、例えば、炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基、 R^1CO- 基（ R^1 は上記と同じ）などが挙げられる。また、必要によってはアミノ基、アルキルアミノ基などで封鎖することもできる。

一方、②高分子化合物に疎水性、難燃性を付与する場合には、上記高分子化合物の水酸基をハロゲン原子、 R^1_3Si- 基（ R^1 は上記と同じ）、リン原子を有する基などで封鎖する。

ここで、上記置換基について具体的に説明すると、ハロゲン原子としてはフッ素、臭素、塩素等が挙げられ、炭素数1～10（好ましくは1～8）の非置換又は置換の一価炭化水素基としては上記と同様のものを例示することができる。また、 R^1 としては R^4 と同様のものが挙げられる。

R^1_3Si- 基としては、 R^1 が炭素数1～10（好ましくは1～6）の上記と同様の非置換又は置換一価炭化水素基であるものが挙げられ、好ましくは R^1 はアルキル基であり、トリアルキルシリル基、中でもトリメチルシリル基が好ましい。

また、上記置換基は、アミノ基、アルキルアミノ基、リン原子を有する基などであってもよい。

ここで、上記置換基による末端封鎖率は10モル%以上であることが好ましく、より好ましくは50モル%以上、更に好ましくは90モル%以上であり、実質的に総ての末端を上記置換基にて封鎖する（封鎖率約100モル%）こともできる。

なお、ポリマー分子鎖の総ての末端水酸基をハロゲン原子、 R^1_3Si- 基、リン原子を有する基で封鎖すると、ポリマー自体のイオン

導電性塩溶解能力が低下する場合があるので、溶解性の程度を考慮しつつ、適当量の置換基を導入する必要がある。具体的には全末端（水酸基）に対して10～95モル%、好ましくは50～95モル%、更に好ましくは50～90モル%である。

本発明においては、上記置換基の中でも、特にシアノ基置換一価炭化水素基が好ましく、具体的にはシアノエチル基、シアノベンジル基、シアノベンゾイル基、その他のアルキル基にシアノ基が結合した置換基などが挙げられる。

なお、シアノエチル基等のシアノ基置換一価炭化水素基とトリメチルシリル基等の $R^{1,3}Si$ －基とを組み合わせることも好適であり、この場合、両者の割合はシアノ基置換一価炭化水素基を分子鎖の全末端（水酸基）の70～97モル%、好ましくは90～97モル%、 $R^{1,3}Si$ －基を全末端（水酸基）の30～3モル%、好ましくは10～3モル%である。このようにシアノ基置換一価炭化水素基と $R^{1,3}Si$ －基とを組み合わせて導入したポリマー誘導体は、優れた導電性と疎水性を併せ持つものである。

このような置換基でオキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の分子鎖を封鎖（導入）する方法としては、シアノエチル基を導入する場合には、例えば、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物をジオキサンとアクリロニトリルとに混合し、この混合溶液に水酸化ナトリウム溶液を添加して、攪拌しながら反応させることにより、側鎖の一部又は全部にシアノエチル基を導入したシアノエチル化ポリマー誘導体を得ることができる。

アセチル基を導入する場合には、例えば、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物を酢酸と塩化メチレンに混合し、この混合溶液に過塩素酸水溶液と無水酢酸を加え、室温で攪拌させ、反応液を冷水に注下して析出した沈殿を採取し、得られた沈殿をアセトンに溶解して再び水に投入する。炭酸水素ナトリウ

ムを加えて中和した後、濾過する。沈殿を集めて水と共に透析チューブに入れ、イオン交換水で透析し、沈殿を集めて水洗し、減圧乾燥することによりアセチル化ポリマー誘導体を得ることができる。

シアノベンゾイル基を導入する場合には、例えば、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物をジオキサンと混合し、ピリジンを添加し、続いてシアノベンゾイルクロライドをジオキサンに溶解させた溶液を滴下する。その後、溶液を所定の温度で反応させ、反応物をメタノール：水 = 3 : 4 の溶液に注下し、析出した沈殿を採取する。沈殿を N, N-ジメチルスルホキシドに溶解して、透析チューブに入れ、透析し、沈殿を集めて水洗し、減圧乾燥することによりシアノベンゾイル化ポリマー誘導体を得ることができる。

トリメチルシリル基を導入する場合には、例えば、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物をジメチルアセトアミドに溶解し、この溶液にビス（トリメチルシリル）アセトアミドを加えて、室温で攪拌反応させ、反応液を氷水で冷却し、冷却したメタノール：水 = 4 : 1 溶液に注下する。析出した沈殿物を濾別して、濾過物をアセトアミドに溶解し、濾紙で濾過した後、溶液を減圧乾燥することによりトリメチルシリル化ポリマー誘導体を得ることができる。

なお、その他の置換基も末端OH基に各種基を導入する公知の手法を用いて封鎖を行うことができる。

次に、上記の方法により得られる本発明の（A）成分のオキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物又はその分子中の水酸基の一部又は全部が封鎖されたポリマー誘導体（バインダー樹脂）に対して、（B）成分のイオン導電性塩を添加することによりイオン導電性を付与する。

この場合、イオン導電性塩としては、通常の電気化学素子用に用いられているものであれば特に制限なく使用することができるが、特に

一般式 : $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$ 又は $R^1 R^2 R^3 R^4 P^+$ (式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一又は異なってもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である) 等で示される第 4 級オニウムカチオンと、 BF_4^+ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 等のアニオンとを組み合せた塩が好ましい。

具体的には、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 、 $(C_3H_7)_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4PBF_4$ 、 $(C_6H_{13})_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_3CH_3PBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3(Ph-CH_2)PBF_4$ (Ph はフェニル基を示す)、 $(C_2H_5)_4PPF_6$ 、 $(C_2H_5)PCF_3SO_2$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4NBF_4$ 、 $(C_6H_{13})_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_6NPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 等が挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

この (B) 成分のイオン導電性塩の配合量は、使用するイオン導電性塩の種類、高分子化合物の分子量、封鎖する置換基の種類などにより異なり、一概には規定できないが、通常、(A) 成分の高分子化合物 100 重量部に対してイオン導電性塩を 5 ~ 1000 重量部、好ましくは 10 ~ 500 重量部、より好ましくは 10 ~ 100 重量部、更に好ましくは 10 ~ 50 重量部である。イオン導電性塩の配合量が少なすぎるとイオン導電体の濃度が希薄となり、導電性が実用上低すぎる結果となる場合がある。一方、多すぎると高分子のマトリックスのイオン導電性塩に対する溶解能力を超えてしまい、塩類の析出が生じる場合がある。

本発明の第 1 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物には、(A)、(B) 成分以外にもイオン導電性塩を溶解することができる溶媒を常用量配合することができる。このような溶媒としては、ジブチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-エトキシメトキシエタン、メチルジグライム、メチルトリグライム、メチルテトラグライム、エチルグライム、エチルジグライム、ブチルジグライム等、グリコールエーテル類 (エチルセルソルブ、エチルカルピトール、ブチルセ

ルソルブ、ブチルカルビトール等)などの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサン等の複素環式エーテル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン等のブチロラクトン類、その他電気化学素子に一般に使用される溶剤であるアミド溶剤 (N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等)、カーボネート溶剤 (ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネート等)、イミダゾリジノン溶剤 (1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)などが挙げられ、これらの溶媒の中から1種を単独で或いは2種以上を混合して用いることもできる。

本発明の第1の電気二重層キャパシタ用電解質組成物は、室温 (20 °C) で粘度の高い水飴状液体からゴム状の固体状態まで見かけ形状が変化し、平均重合度の大きなものほど、室温 (20 °C) で流動性の低い、いわば固体 (軟性ペースト固体) である。

本発明の第1の電気二重層キャパシタ用電解質組成物は、イオン導電性塩が高分子化合物中で完全解離していることが認められる。また、交流インピーダンス法により導電率測定した結果によると、(A) 成分の高分子化合物 100 重量部に対し (B) 成分のイオン導電性塩を 9 ~ 15 重量部程度含む場合、 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ 程度の高い導電性を示すものである。

本発明の第1の電気二重層キャパシタ用電解質組成物は、J I S K 6 8 5 4 (1994) に準拠した接着剤の剥離接着強さ試験方法の規格に基づく方法で測定した場合の接着強度が、好ましくは 0. 1 kN/m 以上、より好ましくは 0. 2 kN/m 以上、更に好ましくは 0. 4 kN/m 以上、最も好ましくは 0. 6 kN/m 以上の高い接着力

を示すものである。

このように、本発明の第1の電解質組成物は、イオン導電性塩を高濃度に添加しても結晶化せず非晶質である。また、ポリオキシアルキレン分率が高いために金属イオンが分子内をスムーズに移動し得ると共に、高い接着強度を備えているので、特に電気二重層キャパシタ用電解質及びバインダーポリマーとして好適なものである。

なお、本発明の第1の電解質用組成物においては、平均重合度の小さい高分子化合物を使う場合は、液体の高分子電解質となるが、十分に平均重合度の大きい高分子化合物を用いれば、固体の高分子電解質となり、いずれも高いイオン導電性と高い粘着性を有するものである。この場合、固体といえども塑性変形しやすいゴム状固体であるため、応力変形しやすく、容易にフィルムシート状に形成することができるものである。

次に、本発明の第2の電気二重層キャパシタ用電解質組成物は、(A) 成分のオキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、(B) 成分のイオン導電性塩と、(C) 成分の架橋可能な官能基を有する化合物とを主成分とする。この場合、上記(A) 成分の高分子化合物、(B) 成分のイオン導電性塩、更にはイオン導電性塩を溶解することができる溶媒としては、上記第1の電気二重層キャパシタ用電解質組成物の(A)、(B) 成分及び溶媒と同様のものを用いることができる。

上記(C) 成分の架橋可能な官能基を有する化合物は、形状保持性などの物理的強度の点から添加するもので、この化合物を反応させて、三次元網目構造を形成させることにより、バインダーポリマーとして用いた場合の接着性がより向上し、形状保持能力を高めるものである。

即ち、(A) 成分の高分子化合物(バインダー樹脂)と、(B) 成分のイオン導電性塩との混合物に、(C) 成分の架橋可能な官能基を有する化合物を添加し、その化合物を反応させ、三次元網目構造を形

成し、この三次元網目構造中に（A）成分の高度に分岐した（A）成分の高分子化合物が絡みついた強固な半相互侵入高分子網目（semi-Interpenetrating Polymer Network（semi-IPN））構造を形成することにより、異種高分子鎖間の相溶性が向上し、相関結合力が増大し、結果として形状保持能力が飛躍的に向上するもので、このように（C）成分を添加し、（A）成分と絡み合わせてsemi-IPN構造を形成することにより、接着力及び形状保持能力が向上し、固体高分子電解質及びバインダーポリマーとして好適なものとなる。

上記（C）成分の架橋可能な官能基を有する化合物としては、①分子中にエポキシ基を有する化合物と該エポキシ基と反応可能な2つ以上の活性水素基を有する化合物、②分子中にイソシアネート基を有する化合物とこのイソシアネート基と反応可能な2つ以上の活性水素基を有する化合物、③分子中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物を用いることができる。

①分子中にエポキシ基を有する化合物としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジル・トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチルプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、エチレン・プロピレングリコール共重合体のジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエーテルなどの分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられる。

上記エポキシ基を有する化合物に、2つ以上の活性水素基を有する

化合物、例えばアミン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、フェノール化合物を反応させて、semi-IPN構造を形成することができる。これらを例示すると、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ビス(βヒドロキシエトキシ)ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリエチレンイミン、その他の多官能アミン、多官能カルボン酸などが挙げられる。

②分子中にイソシアネート基を有する化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物が挙げられる。

また、上記イソシアネート化合物と多価ポリオール化合物を反応させたイソシアネート末端のポリオール化合物も使用できる。これらはジフェニルメタンジイソシアネートやトリレンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物と以下に挙げるポリオール化合物を反応させることにより得ることができる。

この場合、イソシアネート化合物の[NCO]と、ポリオール化合物の[OH]の化学量論比は[NCO] > [OH]であり、具体的には[NCO] : [OH] = 1.03 / 1 ~ 10 / 1 の範囲、好ましくは1.10 / 1 ~ 5 / 1 の範囲である。

ポリオール化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタジオール、1, 4-ブタジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ビス-(β ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、3, 9-ビス-(2-ヒドロキシ-1-ジメチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]-ウンデカンなどが挙げられる。

また、ポリオール化合物の代わりに、2つ以上の活性水素基を有するアミン化合物をイソシアネート化合物と反応させてもよい。アミン化合物としては、1級、2級のアミノ基を有するものを使用できるが、1級アミノ基を有する化合物がより好ましい。例えばエチレンジアミン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 4-ジアミノブタン、ピペラジン等のジアミン類、ポリエチレンアミン等のポリアミン類、N-メチルジエタノールアミン、アミノエタノール等のアミノアルコールなどが挙げられ、これらの中でもより好ましいものは官能基の反応性が等しいジアミン類である。この場合もイソシアネート化合物の[NCO]と、アミン化合物の[NH₂]、[NH]の化学量論比は[NCO] > [NH₂] + [NH]である。

これらイソシアネート基を有する化合物のみでは、semi-IPN構造を形成することができない。semi-IPN構造を形成するためには、これらの化合物に2つ以上の活性水素基を有する化合物、例えばアミン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、フェノール化合物を反応させて、semi-IPN構造を形成することができる。これらを例示すると、ポリエチレングリコール、ポリプロピレ

ングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、¹、²-プロピレングリコール、¹、³-プロピレングリコール、¹、³-ブタンジオール、¹、⁴-ブタンジオール、¹、⁵-ペンタンジオール、¹、⁶-ヘキサンジオール、²、²-ジメチル-¹、³-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、¹、⁴-シクロヘキサンジメタノール、¹、⁴-ビス(βヒドロキシエトキシ)ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリエチレンイミン、その他の多官能アミン、多官能カルボン酸などが挙げられる。

また、③反応性二重結合を有する化合物としては、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール(平均分子量200~1000)、ジメタクリル酸¹、³-ブチレングリコール、ジメタクリル酸¹、⁶-ヘキサンジオール、ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール、ジメタクリル酸ポリプロピレングリコール(平均分子量400)、2-ヒドロキシ-¹、³-ジメタクリロキシプロパン、²、²-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、²、²-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、²、²-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸ジエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸ポリエチレングリコール(平均分子量200~1000)、ジアクリル酸¹、³-ブチレングリコール、ジアクリル酸¹、⁶-ヘキサンジオール、ジアクリル酸ネオペンチルグリコール、ジアクリル酸ポリプロピレングリコール(平均分子量400)、2-ヒドロキシ-¹、³-ジアクリロキシプロパン、²、²-ビス-[4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロ

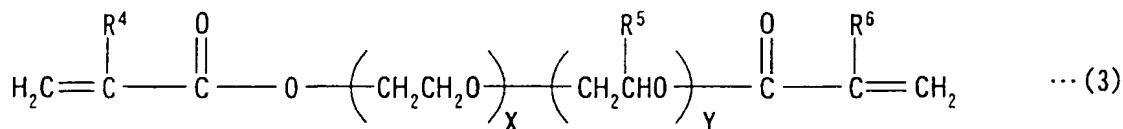
ロパン、2,2-ビス-[4-(アクリロキシエトキシ・メトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、水溶性ウレタンジアクリレート、水溶性ウレタンジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールアクリレート、水素添加ジシクロペンタジエンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ポリエステルジメタクリレート等の分子中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物が挙げられる。

また必要に応じて、例えばグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸等の分子中にアクリル酸基又はメタクリル酸基を1つ有する化合物を添加することができる。更に、N-メチロールアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド化合物、ビニルオキサゾリン類、炭酸ビニレン等のビニル化合物など、又はその他の反応性の二重結合を有する化合物を添加することもできる。

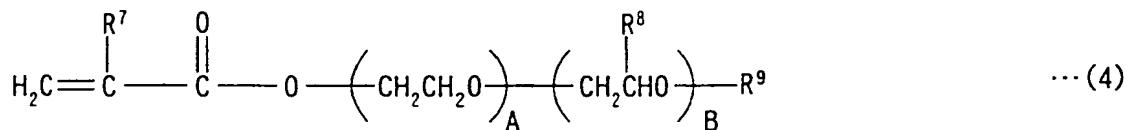
この場合にも、semi-IPN構造を形成するためには、分子中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物を必ず添加する必要がある。即ち、メタクリル酸メチルのような反応性二重結合を1つしか持たない化合物だけではsemi-IPN構造を形成することはできないので、一部に少なくとも反応性二重結合を2つ以上有する化合物を必ず添加する必要がある。

上記反応性二重結合を含有する化合物の中でも特に好ましい反応性モノマーとしては、下記式(3)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物が挙げられ、これと下記式(4)で示

されるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物とを組み合わせて用いることが推奨される。



(但し、式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、又はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基等の炭素数1～6、特に1～4のアルキル基を示し、 $X \geq 1$ かつ $Y \geq 0$ の条件を満足するものか、又は $X \geq 0$ かつ $Y \geq 1$ の条件を満足するものであり、 $X + Y$ は100以下、特に1～30であることが好ましい。特に R^4 、 R^5 、 R^6 はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基が好ましい。)



(但し、式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は水素原子、又はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基等の炭素数1～6、特に1～4のアルキル基を示し、 $A \geq 1$ かつ $B \geq 0$ の条件を満足するものか、又は $A \geq 0$ かつ $B \geq 1$ の条件を満足するものであり、 $A + B$ は100以下、特に1～30であることが好ましい。特に R^7 、 R^8 、 R^9 はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基が好ましい。)

上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物は、ポリマー誘導体とイオン導電性塩の混合物中で紫外線、電子線、X線、 γ 線、マ

イクロ波、高周波などを照射することによって、或いは混合物を加熱することにより、semi-IPN構造の三次元架橋ネットワーク構造を形成する。この場合、一般にはポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物は、これのみを用いて(A)成分の高分子化合物に添加して重合を行い、semi-IPN構造を形成することができるが、上述したように、このポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物に、更に一官能性モノマーであるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物を添加することが好ましい。これは、このモノエステル化合物の添加によって三次元網目上にポリオキシアルキレン分岐鎖を導入するためである。

なお、ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物の組成比は、特に限定されないが、重量比で〔ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物／ポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物〕=1～0.5、特に1～0.2の範囲が膜強度向上の点から好ましい。

上記(C)成分の架橋可能な官能基を有する化合物の配合量は、(A)成分の高分子化合物100重量部に対して架橋可能な官能基を有する化合物が10～500重量部、好ましくは10～150重量部、より好ましくは20～100重量部である。架橋可能な官能基を有する化合物が10重量部未満では膜強度が上がらなくなる場合がある。一方、500重量部を超えるとマトリックス全体のイオン導電性金属塩溶解能力が低下し、塩が析出したり、生成した膜が脆くなるなどの不都合が生じる場合がある。

なお、本発明の第2の電気二重層キャパシタ用電解質組成物には、上記(A)、(B)、(C)成分以外にも、上記第1の電気二重層キャパシタ用電解質組成物と同様のイオン導電性塩を溶解することができる溶媒を常用量配合することができる。

本発明においては、上記(A)～(C)成分、必要に応じて任意成

分を配合してなる組成物に、紫外線、電子線、X線、γ線、マイクロ波、高周波などを照射することによって、或いは加熱することによつて、(C)成分の架橋可能な官能基を有する化合物を反応又は重合させ、生成した三次元網目構造が、オキシアルキレン分岐鎖を有するポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の分子鎖と相互に絡み合った三次元架橋ネットワーク(semi-IPN)構造を形成することにより、本発明の電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質が作成される。

上記重合反応は、主としてラジカル反応によりsemi-IPN構造を形成することができる。重合反応を行う時、電子線を用いる場合は重合開始剤(触媒)を添加する必要はないが、その他の場合は、通常、重合開始剤を添加する。

重合開始剤(触媒)としては、特に制限されず、アセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルイソプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルケトン、ベンゾインエーテル、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタールなどの光重合開始剤を用いることができる。

また、熱重合開始剤としては、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド等の高温開始剤、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル等の通常の開始剤、過酸化水素・第1鉄塩、過硫酸塩・酸性亜硫酸ナトリウム、クメンヒドロペルオキシド・第1鉄塩、過酸化ベンゾイル・ジメチルアニリン等の低温開始剤(レドックス開始剤)、過酸化物・有機金属アルキル、トリエチルホウ素、ジエチル亜鉛、酸素・有機金属アルキルなどが使用可能である。

これらの重合開始剤を1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができ、このラジカル反応の触媒の添加量は、上記(C)成分の

架橋可能な官能基を有する化合物 100 重量部に対して 0.1 ~ 1 重量部、好ましくは 0.1 ~ 0.5 重量部の範囲である。触媒の添加量が 0.1 重量部未満では重合速度が著しく低下する場合がある。一方、1 重量部を超えて反応性に影響はなく、試薬の無駄となるだけである。
5

上記重合反応の条件は、特に限定されないが、例えば光重合の場合の反応条件は、室温下、空气中で紫外線を 1 ~ 50 mW/cm² の光量で 5 ~ 30 分以上照射して行う。

また、電子線を使用するときは、室温下で 150 ~ 300 kV の加速電圧を用いる。加熱重合の場合は 50 ~ 120 °C で 0.5 ~ 6 時間の加熱で反応させる。
10

重合により生成するポリマーは、オキシアルキレン分岐鎖を有するポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の高分子鎖と相互に絡み合って強固な semi-IPN 三次元網目構造を形成するが、結晶構造は形成せず、マトリックスはアモルファス（無定形）である。
15

なお、重合反応は装置の簡易性、ランニングコストから考えて紫外線照射、或いは加熱重合が好ましい。

本発明の第 2 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物及びこの組成物を硬化してなる固体高分子電解質は、JIS K 6854 (1994) に準拠した接着剤の剥離接着強さ試験方法の規格に基づく方法で測定した場合の接着強度が好ましくは 0.1 kN/m 以上、より好ましくは 0.2 kN/m 以上、更に好ましくは 0.4 kN/m 以上、最も好ましくは 0.6 kN/m 以上の高い接着力を示すものである。
20

本発明の電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質は、三次元網目構造に高度に分岐したオキシアルキレン分岐鎖を有するポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物が絡み合った強固な semi-IPN 構造を有しており、形状保持能力が飛躍的に向上したにもかかわらず、分子構造はアモルファスポリマーであり、結晶化していないので、分子内をイオン導電体がスムーズに移動することができる。また
25

室温で $10^{-3} \sim 10^{-4}$ S/cm 程度の高い導電性及び高い接着力と粘着性を有する上に、蒸発、液漏れの心配がなく、電気二重層キャパシタ用電解質（セパレータ）として好適なものである。

なお、本発明の電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質は、例え 5 ば、上記（A）～（C）成分、及び希釈溶剤などを混合した混合溶液を支持体上にコーティングした後、（C）成分を架橋反応させて膜を形成し、更にアプリケータロールなどのローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンドルコーティング、バーコーターなどの手段を用いて、均一な厚みの電解質膜に形成することができる。
10

次に、本発明の分極性電極用組成物は、下記第1、第2の構成成分を有するものである。

第1に、（A）オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、（D）高面積材料と、（E）導電材とを 15 主成分とする。

第2に、（A）オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、（C）架橋可能な官能基を有する化合物と、（D）高面積材料と、（E）導電材とを主成分とする。

まず、本発明の第1の分極性電極用組成物の（A）成分の高分子化合物は、上記本発明の第1、第2の電気二重層キャパシタ用電極組成物の（A）成分の高分子化合物と同じものを用いることができる。
20

上記（D）成分の高面積材料としては、比表面積が $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1500 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ平均粒子径が $30 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の炭素材料が好適に用いられる。比表面積及び平均粒子径が上記範囲を外れると静電容量が大きくなり、かつ低抵抗の電気二重層キャパシタを得ることができなくなる場合がある。
25

このような高面積材料としては、特に炭素材料を水蒸気賦活処理法、溶融KOH賦活処理法等により賦活化した活性炭素が好適である。

活性炭素としては、例えばやしがら系活性炭、フェノール系活性炭、石油コークス系活性炭、ポリアセンなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合せて用いることができる。中でも、大きな静電容量を実現する上でフェノール系活性炭、石油コークス系活性炭、ポリアセンが好ましい。

上記(D)成分の高面積材料の配合量は、(A)成分の高分子化合物100重量部に対して800～2300重量部、好ましくは1300～2000重量部である。高面積材料の添加量が多すぎると分極性電極用組成物の接着力が低下し、集電体との接着性が劣る場合がある。一方、少なすぎると分極性電極の抵抗が高くなり、作成した分極性電極の電気容量が低くなる場合がある。

上記(E)成分の導電材としては、分極性電極用組成物に導電性を付与与できるものであれば特に制限されず、例えばカーボンブラック、ケッテンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、天然黒鉛、人造黒鉛、金属ファイバ、酸化チタン、酸化ルテニウム等の金属粉末などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合せて用いることができる。中でも、カーボンブラックの一種であるケッテンブラック、アセチレンブラックが好ましい。なお、導電材粉末の平均粒径は10～100nm、好ましくは20～40nmである。

上記(E)成分の導電材の配合量は、(A)成分の高分子化合物100重量部に対して50～500重量部、好ましくは100～300重量部である。導電材の配合量が多すぎると高面積材料の割合が減少して静電容量が低下する場合がある。一方、少なすぎると導電性付与効果が不十分となる場合がある。

本発明の第1の分極性電極用組成物には、上記(A)、(D)、(E)成分以外にも、希釀溶剤を添加することができる。この希釀溶剤としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、1,4-ジオキ

サン、エチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。なお、希釈溶剤の添加量は分極性電極用組成物全体 100 重量部に対して 80 ~ 150 重量部であることが好ましい。

次に、本発明の第 2 の分極性電極用組成物の (A) 成分の高分子化合物としては、上記本発明の第 1、第 2 の電気二重層キャパシタ用電極組成物の (A) 成分と同じものを用いることができる。また、(C) 成分の架橋可能な官能基を有する化合物としては、上記本発明の第 2 の電気二重層キャパシタ用電極組成物の (C) 成分と同じものを用いることができる。更に (D) 成分の高面積材料と (E) 成分の導電材としては、上記本発明の第 1 の分極性電極用組成物の (D)、(E) 成分と同じものを用いることができる。

この場合、(C) 成分の架橋可能な官能基を有する化合物の配合量は、(A) 成分の高分子化合物 100 重量部に対して 10 ~ 100 重量部、好ましくは 20 ~ 80 重量部である。なお、(D) 成分の高面積材料、(E) 成分の導電材の配合量は、上記第 1 の分極性電極用組成物と同様である。

本発明の第 1、第 2 の分極性電極用組成物は、J I S K 6854 (1994) に準拠した方法での接着強度が好ましくは 0.1 kN/m 以上、より好ましくは 0.2 kN/m 以上、更に好ましくは 0.4 kN/m 以上の高い接着力を示すものである。

次に、本発明の分極性電極は、上記本発明の第 1、第 2 の分極性電極用組成物を集電体上に塗布してなるものである。

ここで、上記集電体は金属製のものが好ましい。金属製集電体としてはアルミニウム、ステンレス鋼が耐食性が高く好適である。特にアルミニウムは軽く、電気抵抗も低いので好ましい。

集電体の形状は、箔状、エキスパンドメタル状、繊維焼結体シート状、板状金属発泡体等いずれの形状でもよい。特に 20 ~ 100 μ m の箔状のものが巻回又は積層するのが容易で、しかも比較的安価である点で好ましい。なお、金属箔を集電体に用いる場合、その表面を化

学的、電気化学的又は物理的方法により粗面化すると分極性電極と金属集電体との密着性が向上し、かつ抵抗も低くできるので好ましい。

また、本発明の分極性電極は、第1、第2の分極性電極用組成物を集電体上に、例えばアプリケータロール等のローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンドルコーティング、バーコーター等の手段を用いて、均一な厚みに塗布することにより形成することができる。

なお、第2の分極性電極用組成物を用いる場合には、集電体上に第2の分極性電極用組成物を塗布した後、60～100℃で1～6時間放置することにより、半固体状態の本発明分極性電極が得られる。

次に、本発明の電気二重層キャパシタは、一対の分極性電極の間にセパレータを介在させてなるものである。この場合、一対の分極性電極としては、上記本発明の分極性電極を用いると共に、これら一対の分極性電極は同一構成のものを用いる。

上記セパレータとしては、第1に、セパレータ基材にイオン導電性塩含有溶液を含浸させてなるセパレータを用いる。このセパレータ基材としては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータ基材として用いられているものを使用することができる。例えばポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエスチル不織布、PTFE多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン纖維・サイザル麻纖維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス纖維シート、セルロース系電解紙、レーヨン纖維からなる抄紙、セルロースとガラス纖維の混抄紙、又はこれらを組み合せて複数層に構成したものなどを使用することができる。

また、イオン導電性塩及びこのイオン導電性塩を溶解することができる溶媒としては、上記本発明の第1、第2の電気二重層キャパシタ用電解質組成物で例示したイオン導電性塩及びこのイオン導電性塩を溶解することができる溶媒と同様のものを用いることができる。また、イオン導電性塩含有溶液中のイオン導電性塩の濃度は0.5～2.5モル/Lであることが好ましい。

このイオン導電性塩含有溶液をセパレータ基材に含浸させてなるセパレータを一対の本発明分極性電極の間に介在させ、所定の圧力をかけることにより、電気二重層キャパシタが得られる。

また、セパレータとして、第2に、上記本発明の第1、第2の電気二重層キャパシタ用電解質組成物をセパレータ基材に塗布又は含浸させてなるセパレータを用いる。セパレータ基材としては上記と同じものを用いることができる。

具体的には、本発明の第1の電気二重層キャパシタ用電解質組成物をセパレータ基材に塗布又は含浸させてなるセパレータを一対の本発明分極性電極の間に介在させて、所定の圧力をかけることにより、電気二重層キャパシタが得られる。また、本発明の第2の電気二重層キャパシタ用電解質組成物をセパレータ基材に塗布又は含浸させてなるセパレータを一対の本発明分極性電極の間に介在させて、所定の圧力をかけ、60～100℃で1～8時間放置し、硬化させることにより、電気二重層キャパシタが得られる。

更に、セパレータとして、第3に、本発明の第1の電気二重層キャパシタ用電解質組成物からなる固体高分子電解質層を用いる。この場合、第1の電気二重層キャパシタ用電解質組成物を構成する(A)成分の高分子化合物は十分に平均重合度の大きい(平均重合度20以上、好ましくは20～2000)固体又は半固体状のものを用いることが好ましい。

具体的には、分極性電極表面上に本発明の第1の電気二重層キャパシタ用電解質組成物をアクリケータロール等のローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンドルコーティング、バーコーター等の手段を用いて、均一な厚みに塗布し、ドクターナイフアクリケーターを用いてキャストする。次に、このキャストした側に別の同一構成の分極性電極を重ねて、所定の厚みになるように圧力をかけることにより、電気二重層キャパシタが得られる。

更に別のセパレータとして、第4に、本発明の第2の電気二重層キ

ヤパシタ用電解質組成物を硬化させてなる固体高分子電解質層を用いる。この場合、本発明の分極性電極表面上に本発明の第2の電気二重層キャパシタ用電解質組成物をアプリケータロール等のローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンドルコーティング、バーコーター等の手段を用いて、均一な厚みに塗布し、ドクターナイフアプリケーターを用いてキャストする。次に、このキャストした側に別の同一構成の分極性電極を重ねて、所定の厚みになるように圧力をかけ、60～100℃で1～8時間放置し、硬化させることにより、電気二重層キャパシタが得られる。

このように本発明の電気二重層キャパシタは、分極性電極、セパレータ、非水溶媒などの組み合せにより種々の構成パターンをとることができる。これらの一例を下記表1に示す。

表 1

	分極性電極	セパレータ	非水溶媒
①	(A), (D), (E)成分	(A), (B)成分	無
②	"	(A), (B), (C)成分	無
③	"	(A), (B), (C)成分	有
④	(A), (C), (D), (E)成分	(B)成分	有
⑤	"	(A), (B)成分	無
⑥	"	(A), (B), (C)成分	無
⑦	"	(A), (B), (C)成分	有

本発明の電気二重層キャパシタを構成する一対の分極性電極として、第1、第2の分極性電極用組成物を集電体に塗布したものを用いることにより粉末状の高面積材料及び導電材料を強固に結合し得る。また、一対の分極性電極の間に介在させるセパレータとして、好ましくは第1、第2の電気二重層キャパシタ用電解質組成物を用いることにより分極性電極とセパレータとが強固に結合した高性能な電気二重層キャパシタが得られる。特に、分極性電極とセパレータ（電気二重層キャパシタ用電解質組成物又は固体高分子電解質）とが共通する組成を有する場合には分極性電極／セパレータ間の界面抵抗を下げるこ

ができ、優れた性能を有する高品質な電気二重層キャパシタが得られるものである。

なお、本発明の電気二重層キャパシタの形状としては、フィルム状のものが好適であるが、これに制限されるものではなく、一対の長尺状の電極体を長尺状のセパレータを介し巻回して素子を形成し、該素子に非水系電解液を含浸させて有底円筒型のケースに収容してなる円筒型、及び矩形の電極体を正極体及び負極体としてセパレータを介して複数交互に積層して素子を形成し、該素子に非水系電解液を含浸させて有底角型ケースに収容してなる角型など種々の形状のものを用いることができる。

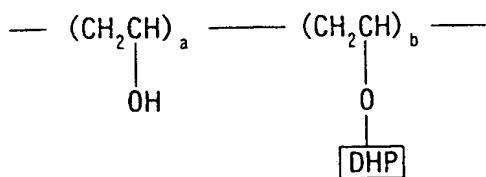
本発明の電気二重層キャパシタは、パソコンや携帯端末等のメモリーバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム、電池と組み合せたロードレベリング電源等の様々な用途に好適に用いることができるものである。

以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

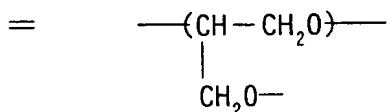
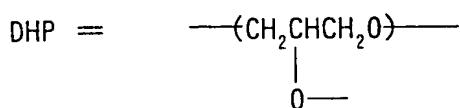
[合成例 1]

搅拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール（平均重合度 500、ビニルアルコール分率 = 98 % 以上）10 重量部とアセトン 70 重量部を仕込み、搅拌下で水酸化ナトリウム 1.81 重量部を水 2.5 重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、室温で 1 時間搅拌した。この溶液にグリシドール 6.7 重量部をアセトン 100 重量部に溶かした溶液を 3 時間かけて徐々に添加し、50 °C で 8 時間搅拌、反応させた。反応終了後、搅拌を止めるとポリマーが沈降してくるので、その沈降物を集めて水 400 重量部に溶解し、酢酸で中和した後、透析精製し、溶液を凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得た。収量は 22.50 重量部であった。

反応生成物の分子構造を図示すると、下記のように表せる。



ここで、DHPは、グリシドールが付加することによって生じたジヒドロキシプロピル基であり、その構造を図示すれば、下記のいずれかの結合で連なったオリゴマー鎖である。



5

仕込みのPVA重量と得られる生成物の重量からモル置換度を算出すると、下記の通りである。

PVAの単位分子量

n個のグリシドールが付加したPVAの単位分子量

$$= \frac{44}{44 + 74n}$$

$$= \frac{10 \quad (\text{仕込み重量})}{22.50 \quad (\text{生成物の重量})}$$

$$n = 0.74$$

従って、収量から計算した平均のモル置換度(MS)は0.74である。

一方、図1に¹³C-NMRスペクトル(Variian VXR 300 NMR spectrometer)を用い、溶媒D₂OでD

E P T 測定) を示す。

未反応の P V A 由来の $-\text{C}^*\text{H}_2-\text{C}(\text{OH})\text{H}$ - ユニットの C^* カーボンシグナル強度 (A) と、その他のカーボンシグナル強度 (C) の比較から求めた平均モル置換度 (M S) は 0. 95 であった。

更に、(A) と (C) のシグナル強度を比較することにより、未反応の $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})\text{H}$ - ユニット分率を求めるに、未反応分率は 0. 57 であった。

従って、上記式において、 $a = 0.57$ 、 $b = 0.43$ である。

即ち、D H P 鎖の平均長さ (L) は、 $L = M S / b = 2.21$ となる。

[合成例 2]

グリシドールを 134 重量部使用した以外は合成例 1 と同様にして、ジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを作成した。収量は 33.04 重量部であり、収量から計算した導入されたジヒドロキシプロピルユニットの平均のモル置換度 (M S) は 1.37 であった。一方、N M R からの M S は 1.49 であった。また、 $a : b = 0.6 : 0.4$ であり、 $L = 3.73$ であった。

[合成例 3]

攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール (平均重合度 500, ビニルアルコール分率 = 98% 以上) 10 重量部とジメチルスルホキシド 150 重量部を仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム 1.81 重量部を水 2.5 重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液にグリシドール 67 重量部をジメチルスルホキシド 100 重量部に溶かした溶液を 3 時間かけて徐々に添加し、50°C で 8 時間攪拌、反応させた。反応終了後、均一な溶液となってるので、水で希釈して酢酸で中和した後、透析精製し、溶液を凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得た。収量は 30.01 重量部であり、収量から計算した導入されたジヒドロキシプロピルユニットの平均のモル置換度 (M S) は 1.19 であった。

。 N M R からの M S は 1 . 2 3 , a : b = 0 . 5 8 : 0 . 4 2 であり、 L = 2 . 9 3 であった。

[合成例 4]

グリシドールの代わりにプロピレンオキシドを 5 3 重量部使用した以外は合成例 3 と同様にして、ヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得た。収量は 2 4 . 6 3 重量部であり、収量から計算した導入されたヒドロキシプロピルユニットの平均のモル置換度 (M S) は 1 . 1 1 であった。なお、M S は以下の式から算出できる。

P V A の単位分子量

n 個のプロピレンオキシドの付加した P V A 誘導体の単位分子量

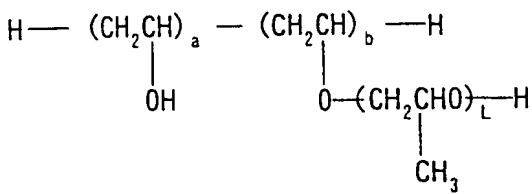
$$= \frac{44}{44 + 58n}$$

$$= \frac{\text{仕込み P V A 重量}}{\text{生成物の重量}}$$

$$\frac{44}{44 + 58n} = \frac{10}{24.63}$$

$$n = 1.11$$

この構造式は下記の通りである。N M R より求めた M S は 1 . 3 , a : b = 0 . 6 1 : 0 . 3 9 であり、従って L = 3 . 3 3 であった。

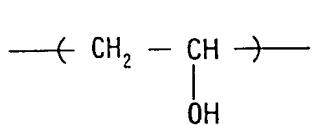


[合成例 5]

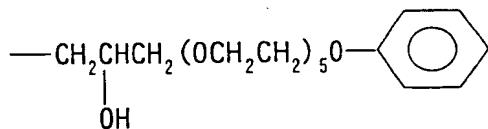
攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール (平均重合度 5 0 0 , ビニルアルコール分率 = 9 8 % 以上) 1 0 重量部とジオキサン 1 5 0 重量部を仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム 1 . 8 1 重量部

を水2.5重量部に溶解した水溶液を徐々に添加し、室温で1時間攪拌した。この溶液にフェノール(EO)₅グリシジルエーテル(ナガセ化成工業株式会社製、デナコールEX-145)84重量部を徐々に添加し、50℃で8時間攪拌、反応させた。反応終了後、攪拌を止めるとポリマーが沈降してくるので、その沈降物を集めて水400重量部に溶解し、酢酸で中和した後、透析精製し、溶液を凍結乾燥してフェノール(EO)₅が付加したポリマー53.72重量部を得た。収量から計算した(EO)₅の導入量は0.52、MSは2.6であった。なお、MSは以下の式から算出できる。

PVAの単位分子量



44

フェノール(EO)₅の分子量

371

PVAの単位分子量

n個のフェノール(EO)₅が付加したPVA誘導体の単位分子量

$$= \frac{44}{44 + 370n}$$

$$= \frac{\text{仕込み重量}}{\text{生成物の重量}}$$

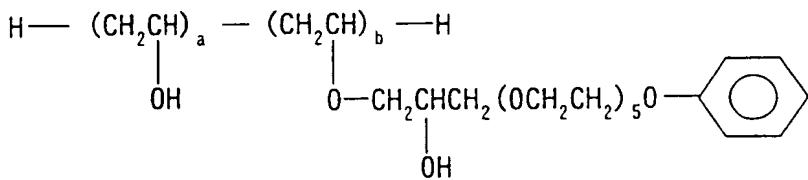
$$\frac{44}{44 + 370n} = \frac{10}{53.72}$$

$$n = 0.52$$

$$MS = 0.52 \times 5 = 2.6$$

10

反応生成物の構造式を下記に示す。NMRから求めたエチレンオキシドユニットの平均のモル置換度(MS)は2.6であった。



(a : b = 0. 48 : 0. 52)

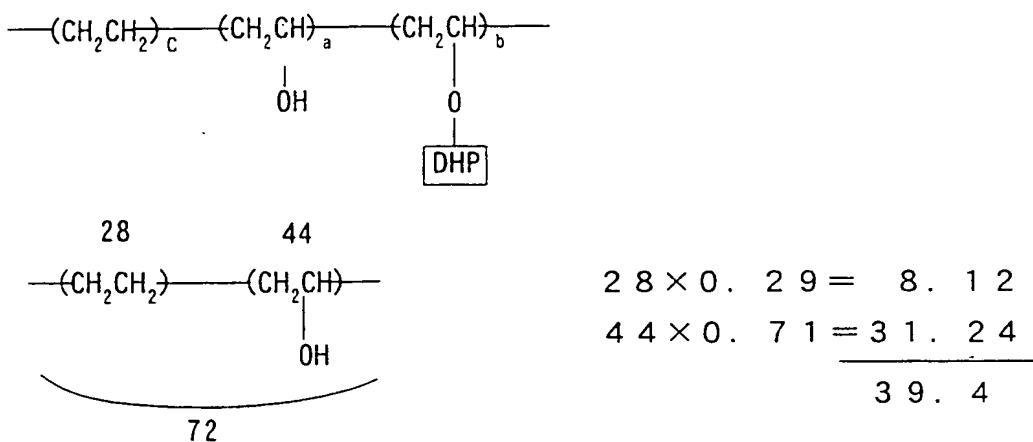
[合成例 6]

5 搅拌羽根を装着した反応容器に部分ケン化ポリビニルアセテート（平均重合度 500, ビニルアルコール分率 = 77%）10 重量部とジメチルスルホキシド 150 重量部を仕込み、搅拌下で水酸化ナトリウム 9.1 重量部を水 10 重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、室温で 1 時間搅拌した。この溶液にグリシドール 67 重量部をジメチルスルホキシド 100 重量部に溶かした溶液を 3 時間かけて徐々に添加し、50°C で 8 時間搅拌、反応させた。反応終了後、均一な溶液となつてているので、水で希釈して酢酸で中和した後、透析精製し、溶液を凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得た。収量は 23.45 重量部であり、収量から計算した導入されたジヒドロキシプロピルユニットの平均のモル置換度 (MS) は 0.8 であった。NMR からの MS は 0.98, a : b = 0.48 : 0.52 であり、L = 1.88 であった。

[合成例 7]

20 搅拌羽根を装着した反応容器にポリエチレンビニルアルコール（平均重合度 400, ビニルアルコール分率 = 71%）10 重量部とジメチルスルホキシド 100 重量部を仕込み、搅拌下で水酸化ナトリウム 1.29 重量部を水 7.3 重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、室温で 1 時間搅拌した。この溶液にグリシドール 47.8 重量部をジメチルスルホキシド 40 重量部に溶かした溶液を 3 時間かけて徐々に添加し、50°C で 8 時間搅拌、反応させた。反応終了後、均一な溶液となつてているので、水で希釈して酢酸で中和した後、透析精製し、精製した溶液を凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリエチレンビニル

アルコールを得た。収量は 25.0 重量部であり、収量から計算した導入されたジヒドロキシプロピルユニットの平均のモル置換度 (M S) は 0.8 であった。なお、M S は以下の式から算出できる。



EVAの単位分子量

n 個のグリシドールが付加した EVA 誘導体の単位分子量

$$= \frac{39.4}{39.4 + 74n}$$

$$= \frac{\text{仕込み重量}}{\text{生成物の重量}}$$

$$\frac{39.4}{39.4 + 74n} = \frac{10}{25.0}$$

$$n = 0.8$$

5 NMR からの M S は 0.82 であった。PVA ユニットの部分の反応率は、c : a : b = 0.29 : 0.53 : 0.18 であった。これより、L = 4.44 であることがわかった。

表 2

	原料ポリマー (平均重合度)	PVA単位の分率	反応試薬	収量から求めた モル置換度
合成例1	PVA (500)	98%以上	グリシドール	0.74
合成例2	PVA (500)	98%以上	グリシドール	1.37
合成例3	PVA (500)	98%以上	グリシドール	1.19
合成例4	PVA (500)	98%以上	プロピレンオキシド	1.11
合成例5	PVA (500)	98%以上	フェノール(EO) ₅ グリシルエーテル	2.6
合成例6	部分ケン化ポリビニルアセテート(500)	77%	グリシドール	0.8
合成例7	ポリエチレンビニルアルコール(400)	71%	グリシドール	0.8

[合成例8] シアノエチル化

合成例1で得られたポリマー3重量部をジオキサン20重量部とアクリロニトリル14重量部に混合した。この混合溶液に水酸化ナトリウム0.16重量部を1重量部の水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を加えて、25℃で10時間攪拌した。次に、イオン交換樹脂（商品名；アンバーライトIRC-76、オルガノ株式会社製）を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に50重量部のアセトンを加えて不溶部を濾別した。アセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析した。透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化されたポリマー誘導体を得た。このポリマー誘導体を減圧乾燥して導電性測定に使用した。なお、得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている（封鎖率100%）ことが確認できた。

[合成例 9 ~ 14] シアノエチル化

合成例 8 と全く同様にして、合成例 2 ~ 7 のポリマーをシアノエチル化し、合成例 9 ~ 14 のシアノエチル化ポリマー誘導体を作成した。なお、これら得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている（封鎖率 100%）ことが確認できた。

[実施例 1 ~ 7] 電気二重層キャパシタ用電解質組成物（1）

得られた合成例 8 ~ 14 のシアノエチル化ポリマー誘導体とテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート [$(C_2H_5)_4NBF_4$] をテトラヒドロフランに溶解させた。この際、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 1 モルに対して $(C_2H_5)_4NBF_4$ 重量 + ポリマー誘導体重量 = 1 kg となるように仕込んだ。この溶液を減圧下に放置して、テトラヒドロフランを蒸発させることにより、実施例 1 ~ 7 のポリマー誘導体・支持電解質複合体（電気二重層キャパシタ用電解質組成物）が得られた。

得られた各組成物（複合体）について、下記方法により導電性及び接着強度を測定した。また、室温での状態を目視により判断した。更に、得られた組成物を 100°C に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表 3 に示す。

導電性

導電性を測定する際には、複合体を 200 μm のギャップを有する 2 枚の銅板の間に挟み込んで、交流インピーダンス法で測定を行った。

接着強度

J I S K 6 8 5 4 の接着剤の剥離接着強さ試験方法の規格に基づき評価した。具体的には、研磨紙にて表面処理した厚さ 0.6 mm、横幅 25.45 \pm 0.2 mm、長さ 300 mm の銅板を被着材とし、この被着材の被着剤層として電気二重層キャパシタ用電解質組成物を塗布して T 型剥離試験片とした。この試験片の両端を固定可能な試験

機の把持具に取り付け、測定を行った。クロスヘッドの移動速度は 100 ± 0.2 mm/min とし、接着部分の残りが約 10 mm になるまで続けた。測定結果は最適直線法で処理し、得られた剥離荷重から剥離接着強さを JIS Z 8401 に従って求めた。

5 [比較例 1]

ポリマーとして重量平均分子量 2000 のポリエチレングリコール (PEG 2000) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で、ポリエチレングリコール・支持電解質複合体（電気二重層キャパシタ用電解質組成物）を作成した。

10 得られた複合体について、下記の方法により導電性及び接着強度を測定した。また、室温での状態を目視により判断した。更に、得られた複合体を 100°C に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表 4 に示す。

15 [比較例 2]

ポリマーとしてヒドロキシプロピルセルロースを用いた以外は実施例 1 と同様の方法で、ヒドロキシプロピルセルロース・支持電解質複合体（電気二重層キャパシタ用電解質組成物）を作成した。

20 得られた複合体について、下記の方法により導電性及び接着強度を測定した。また、室温での状態を目視により判断した。更に、得られた複合体を 100°C に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表 4 に示す。

25 [比較例 3]

ポリマーとしてシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを用いた以外は実施例 1 と同様の方法で、シアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロース・支持電解質複合体（電気二重層キャパシタ用電解質組成物）を作成した。

得られた複合体について、下記の方法により導電性及び接着強度を測定した。また、室温での状態を目視により判断した。更に、得られた複合体を 100°C に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定

した。結果を表4に示す。

表 3

	導電性 (S/cm)	接着強度 (kN/m)	室温での状態	蒸発に伴う重量減少
実施例1	6.30×10^{-4}	0.72	ゴム状固体	0.1%以下
実施例2	3.80×10^{-4}	0.70	ゴム状固体	0.1%以下
実施例3	2.30×10^{-4}	0.71	ゴム状固体	0.1%以下
実施例4	2.40×10^{-4}	0.80	ゴム状固体	0.1%以下
実施例5	1.00×10^{-4}	0.81	ゴム状固体	0.1%以下
実施例6	0.80×10^{-4}	0.62	ゴム状固体	0.1%以下
実施例7	2.00×10^{-4}	0.56	ゴム状固体	0.1%以下

表 4

	比較例		
	1	2	3
導電性(S/cm)	8.50×10^{-6}	7.60×10^{-6}	6.80×10^{-4}
接着強度(kN/m)	<0.01 測定不能	<0.01 測定不能	<0.1 接着力弱い
室温での状態	固体	固体	ゴム状固体
蒸発に伴う重量減少	0.1%以下	0.1%以下	0.1%以下

[実施例8～14] 電気二重層キャパシタ用電解質組成物
(2) 及び固体高分子電解質 (1)

合成例8～14の各ポリマー誘導体とテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート [$(C_2H_5)_4NBF_4$] をテトラヒドロフランに溶解した。この溶液を減圧下に放置して、テトラヒドロフランを蒸発させた。次いで、所定量のポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシエチレンユニット数=9）（架橋剤1）とメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシエチレンユニット数=9）（架橋剤2）を添加した。更に、アゾビスイソブチロニトリルを加えて、それぞれの成分を足し合わせた重量1kg当たり ($C_2H_5)_4NBF_4$

5) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NBF}_4$ が 1 モルになるように仕込んだ。

即ち、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ を 1 モルに対して $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 重量 + ポリマー誘導体重量 + ポリエチレンジメタクリレート + メトキシポリエチレンジメタクリレート + アゾビスイソブチロニトリル = 1 kg になるように仕込み、実施例 8 ~ 14 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物を得た。

得られた組成物を、ドクターナイフアプリケーターを用いてキャストした後、100°Cで1時間加熱し、硬化させて実施例 8 ~ 14 の電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質（膜）を得た。

得られた固体高分子電解質（膜）について、下記方法により導電性及び接着強度を測定した。また、固体高分子電解質の室温での状態を目視観察した（S：軟質ペースト固体、L：高粘度液体）。更に、固体高分子電解質を100°Cに5時間放置し、蒸発に伴う重量減少を測定した。結果を表5に示す。

15 導電性

導電性を測定する際には、200 μm のフィルム状とした固体高分子電解質を2枚の銅板の間に挟み込んで、交流インピーダンス法で測定を行った。

接着強度

20 JIS K 6854 の接着剤の剥離接着強さ試験方法の規格に基づき評価した。具体的には、研磨紙にて表面処理した厚さ 0.6 mm、横幅 25.45 ± 0.2 mm、長さ 300 mm の銅板を被着材とし、この被着材の被着剤層として電気二重層キャパシタ用電解質組成物を塗布し、硬化させて T 型剥離試験片とした。この試験片の両端を固定可能な試験機の把持具に取り付け、測定を行った。クロスヘッドの移動速度は 100 ± 0.2 mm/min とし、接着部分の残りが約 10 mm になるまで続けた。測定結果は最適直線法で処理し、得られた剥離荷重から剥離接着強さを JIS Z 8401 に従って求めた。

[実施例 15 ~ 17] 電気二重層キャパシタ用電解質組成物

(3) 及び固体高分子電解質 (2)

合成例 8, 11, 14 の各ポリマー誘導体とテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート [$(C_2H_5)_4NBF_4$] をテトラヒドロフランに溶解させた。この溶液を減圧下に放置して、テトラヒドロフランを蒸発させた。次に、所定量のポリウレタン系架橋剤を添加した。このポリウレタン系架橋剤は、ポリオール液とイソシアネート液とを混合したものを用いた。この場合、ポリオール液としてグリセリンベースのエチレンオキシド：ポリエチレンオキシド = 8 : 2 の共重合ポリマーポリオール (OH 値 = 1. 215 mg / kg ; 架橋剤 3) を使用した。イソシアネート液としてはポリイソシアネート (NCO 値 = 7. 381 mg / kg ; 架橋剤 4) を使用した。これら各成分を、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 1 モルに対して $(C_2H_5)_4NBF_4$ 重量 + ポリマー誘導体重量 + ポリオール液重量 + イソシアネート液重量 = 1 kg となるように仕込み、実施例 15 ~ 17 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物を得た。

得られた組成物を、ドクターナイフアプリケーターを用いてキャストした後、100°Cで1時間加熱し、硬化させて実施例 15 ~ 17 の電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質 (膜)を得た。

得られた固体高分子電解質 (膜)について、上記実施例 8 ~ 14 と同様の方法により導電性及び接着強度を測定した。また、室温での状態を目視観察した (S : 軟質ペースト固体, L : 高粘度液体)。更に、100°Cに5時間放置し、蒸発に伴う重量減少を測定した。結果を表 6 に示す。

[実施例 18] 非水溶媒を含有する電気二重層キャパシタ用電解質組成物及び電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質

合成例 8 のポリマー誘導体 1 部に対してポリエチレングリコールジメタクリレート (オキシエチレンユニット数 = 9) (架橋剤 1) 0.2 部とメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (オキシ

エチレンユニット数 = 9) (架橋剤 2) 0.2 部を添加し、更に、アゾビスイソブチロニトリルを添加、混合した。

次に、得られた混合物を、この混合物／非水溶媒 = 1 / 1 (重量比) となるようにテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート ($C_2H_5)_4NBF_4$ を 1 モル / L 溶解させた非水溶媒プロピレンカーボネート 1.4 部に溶解して、実施例 18 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物を得た。

得られた組成物を、ドクターナイフアプリケーターを用いてキャストした後、100°C で 1 時間加熱し、硬化させて実施例 18 の電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質 (膜) を得た。

得られた固体高分子電解質 (膜) について、上記実施例 8 ~ 14 と同様の方法により導電性及び接着強度を測定した。また、固体高分子電解質の室温での状態を目視観察した (S : 軟質ペースト固体, L : 高粘度液体)。結果を表 6 に示す。

[実施例 19]

合成例 9 のポリマー誘導体を用い、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート ($C_2H_5)_4NBF_4$ を 1 モル / L 溶解させた非水溶媒プロピレンカーボネートを 4.2 部とし、混合物／非水溶媒 = 1 / 3 (重量比) になるようにした以外は、実施例 18 と同様の方法で実施例 19 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物を作成した。

得られた組成物を、ドクターナイフアプリケーターを用いてキャストし、100°C で 1 時間加熱し、硬化させて実施例 19 の電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質 (膜) を得た。

得られた固体高分子電解質 (膜) について、上記実施例 8 ~ 14 と同様の方法により導電性及び接着強度を測定した。また、固体高分子電解質の室温での状態を目視観察した (S : 軟質ペースト固体, L : 高粘度液体)。結果を表 6 に示す。

[比較例 4]

ポリマーとして重量平均分子量 2000 のポリエチレングリコール

(PEG 2000) を用いた以外は実施例 8～14 と同様の方法で、
ポリエチレングリコール・複合体（電気二重層キャパシタ用電解質組成物）を作成した。

得られた複合体について上記実施例 8～14 と同様の方法により導電性及び接着強度を測定した。また、室温での状態を目視により判断し (S : 軟質ペースト固体, L : 高粘度液体) 、更に、得られた複合体を 100℃ に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表 7 に示す。

[比較例 5]

ポリマーとしてヒドロキシプロピルセルロースを用いた以外は実施例 8～14 と同様の方法で、ヒドロキシプロピルセルロース・複合体（電気二重層キャパシタ用電解質組成物）を作成した。

得られた複合体について上記実施例 8～14 と同様の方法により導電性及び接着強度を測定した。また、室温での状態を目視により判断し (S : 軟質ペースト固体, L : 高粘度液体) 、更に、得られた複合体を 100℃ に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表 7 に示す。

[比較例 6]

ポリマーとしてシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを用いた以外は実施例 8～14 と同様の方法で、シアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロース・複合体（電気二重層キャパシタ用電解質組成物）を作成した。

得られた複合体について上記実施例 8～14 と同様の方法により導電性及び接着強度を測定した。また、室温での状態を目視により判断した (S : 軟質ペースト固体, L : 高粘度液体) 。更に、得られた複合体を 100℃ に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表 7 に示す。

表 5

(重量部)		実施例						
		8	9	10	11	12	13	14
ポリマー誘導体	合成例 8	1						
	合成例 9		1					
	合成例10			1				
	合成例11				1			
	合成例12					1		
	合成例13						1	
	合成例14							1
架橋剤	架橋剤1	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2
	架橋剤2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3
導電性(S/cm)	4.50×10^{-4}	5.90×10^{-4}	4.00×10^{-4}	1.60×10^{-4}	9.20×10^{-5}	1.80×10^{-4}	1.50×10^{-4}	
接着強度(kN/m)	0.82	0.90	1.18	0.66	0.72	1.21	0.62	
室温での状態	S	S	S	S	S	S	S	
蒸発に伴う重量減少(%)	0.1以下	0.1以下						

架橋剤 1 : ポリエチレングリコールジメタクリレート

架橋剤 2 : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート

5 室温での状態

S : 軟質ペースト固体

L : 高粘度液体

表 6

(重量部)		実施例				
		15	16	17	18	19
ポリマー誘導体	合成例 8	1			1	
	合成例 9					1
	合成例11		1			
	合成例14			1		
非水溶媒プロピレンカーボネート		—	—	—	1.4	4.2
架橋剤	架橋剤1				0.2	0.2
	架橋剤2				0.2	0.2
	架橋剤3	0.17	0.256	0.256		
	架橋剤4	0.03	0.044	0.044		
導電性(S/cm)		4.70×10^{-4}	1.80×10^{-4}	1.90×10^{-4}	1.70×10^{-3}	3.70×10^{-3}
接着強度(kN/m)		1.09	1.00	0.61	0.38	0.24
室温での状態		S	S	S	S	S
蒸発に伴う重量減少(%)		0.1以下	0.1以下	0.1以下	—	—

架橋剤 1 : ポリエチレングリコールジメタクリレート

架橋剤 2 : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート

架橋剤 3 : エチレンオキシド・ポリエチレンオキシド共重合

ポリマーポリオール

架橋剤 4 : ポリイソシアネート

室温での状態

S : 軟質ペースト固体

L : 高粘度液体

表 7

(重量部)		比較例		
		4	5	6
ポリマー	PEG2000	1		
	ヒドロキシプロピルセルロース		1	
	シアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロース			1
架橋剤	架橋剤1	1.5	0.5	0.5
	架橋剤2	1.5	1.5	1.5
導電性(S/cm)		1.80×10^{-6}	2.00×10^{-6}	3.90×10^{-4}
接着強度(kN/m)		<0.01 測定不能	<0.01 測定不能	<0.1 接着力弱い
室温での状態		S	S	S
蒸発に伴う重量減少(%)		0.1以下	0.1以下	0.1以下

架橋剤1：ポリエチレングリコールジメタクリレート

架橋剤2：メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート

室温での状態

S：軟質ペースト固体

L：高粘度液体

本発明の電気二重層キャパシタ用電解質組成物及び固体高分子電解質は、高いイオン導電性と高い粘着性を有し、特に実施例8～19は優れた形状保持性をも兼ね備えており、電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質（セパレータ）として最適なものである。

[実施例20] 分極性電極用組成物及び分極性電極(1)

高面積材料としてフェノール由来活性炭（関西熱化学（株）製、比表面積 $1860\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $16\text{ }\mu\text{m}$ ）と、導電材としてカーボンブラック（平均粒径 20 nm ）とを活性炭：カーボンブラック=18:2（重量比）で添加、混合した。

得られた混合粉体と合成例8のポリマー誘導体とN-メチル-ピロ

リドンとを、重量比で混合粉体：合成例8のポリマー誘導体：N-メチル-ピロリドン=20：1：30となるように混合して分極性電極用組成物を作成した。

得られた分極性電極用組成物をドクターナイフアプリケーターを用いてアルミニウム集電体上にキャストした後、80℃で2時間放置し、N-メチル-ピロリドンを蒸発させて実施例20の分極性電極を作成した。

[実施例21] 分極性電極用組成物及び分極性電極(2)

高面積材料としてフェノール由来活性炭(関西熱化学(株)製、比表面積1860m²/g、平均粒子径16μm)と、粉状導電材としてカーボンブラック(平均粒径20nm)とを活性炭：カーボンブラック=18：2(重量比)で添加、混合した。

合成例8のポリマー誘導体1部に対してポリエチレングリコールジメタクリレート(オキシエチレンユニット数=9)(架橋剤1)0.2部とメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(オキシエチレンユニット数=9)(架橋剤2)0.2部を添加、混合してバインダー樹脂を作成した。

得られた混合粉体とバインダー樹脂と希釈用溶剤としてN-メチル-ピロリドンとを、重量比で混合粉体：バインダー樹脂：N-メチル-ピロリドン=20：1：30となるように混合して分極性電極用組成物を作成した。

得られた分極性電極用組成物をドクターナイフアプリケーターを用いてアルミニウム集電体上にキャストした後、80℃で2時間放置し、N-メチル-ピロリドンを蒸発させて実施例21の分極性電極を作成した。

[実施例22] 電気二重層キャパシタ(1)

実施例20で得られた一対の分極性電極の間に、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート[$(C_2H_5)_4NBF_4$]を1モル/L溶解させた非水溶媒プロピレンカーボネートを含浸させたセパレ

一タ基材（P T F E 多孔体フィルム）からなるセパレータを介在させて、圧力をかけることによりフィルム状電気二重層キャパシタが得られた。

得られたフィルム状電気二重層キャパシタは、〔アルミニウム集電体／分極性電極／セパレータ／分極性電極／アルミニウム集電体〕という構成をとり、充放電可能であり、電気二重層キャパシタとして有效地に機能することが認められる。

〔実施例 2 3〕 電気二重層キャパシタ（2）

実施例 2 1 で得られた一対の分極性電極の間に、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート ($C_2H_5)_4NBF_4$ を 1 モル／L 溶解させた非水溶媒プロピレンカーボネートを含浸させたセパレータ基材（P T F E 多孔体フィルム）からなるセパレータを介在させて、圧力をかけることによりフィルム状電気二重層キャパシタが得られた。

得られたフィルム状電気二重層キャパシタは、〔アルミニウム集電体／分極性電極／セパレータ／分極性電極／アルミニウム集電体〕という構成をとり、充放電可能であり、電気二重層キャパシタとして有效地に機能することが認められる。

〔実施例 2 4〕 電気二重層キャパシタ（3）

実施例 2 0 で得られた一対の分極性電極の間に、実施例 1 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物を塗布又は含浸させたセパレータ基材（P T F E 多孔体フィルム）からなるセパレータを介在させて、圧力をかけることによりフィルム状電気二重層キャパシタが得られた。

得られたフィルム状電気二重層キャパシタは、〔アルミニウム集電体／分極性電極／セパレータ／分極性電極／アルミニウム集電体〕という構成をとり、電極とセパレータとが強固に結合し、充放電可能であり、電気二重層キャパシタとして有效地に機能することが認められる。

〔実施例 2 5〕 電気二重層キャパシタ（4）

実施例 2 1 で得られた一対の分極性電極の間に、実施例 8 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物を塗布又は含浸させたセパレータ基材 (P T F E 多孔体フィルム) からなるセパレータを介在させて、圧力をかけた後、100°Cで1時間放置した。これにより、実施例 2 1 の一対の分極性電極の間にセパレータを介して配置した実施例 8 の組成物が熱重合してフィルム状電気二重層キャパシタが得られた。

得られたフィルム状電気二重層キャパシタは、〔アルミニウム集電体／分極性電極／電解質（セパレータ）／分極性電極／アルミニウム集電体〕という構成をとり、電極とセパレータとが強固に結合し、充放電可能であり、電気二重層キャパシタとして有効に機能することが認められる。

〔実施例 2 6〕 電気二重層キャパシタ (5)

実施例 2 1 で得られた一対の分極性電極の間に、実施例 1 8 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物を塗布又は含浸させたセパレータ基材 (P T F E 多孔体フィルム) からなるセパレータを介在させて、圧力をかけた後、100°Cで1時間放置した。これにより、実施例 2 1 の一対の分極性電極の間にセパレータを介して配置した実施例 1 8 の組成物が熱重合してフィルム状電気二重層キャパシタが得られた。

得られたフィルム状電気二重層キャパシタは、〔アルミニウム集電体／分極性電極／電解質（セパレータ）／分極性電極／アルミニウム集電体〕という構成をとり、電極とセパレータとが強固に結合し、充放電可能であり、電気二重層キャパシタとして有効に機能することが認められる。

〔実施例 2 7〕 電気二重層キャパシタ (6)

実施例 2 0 で得られた分極性電極の表面に実施例 1 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物をやや過剰気味に配置し、この上に別の同一構成の分極性電極を対向するように重ね合わせて、一対の分極性電極間のギャップが25μmとなるように圧力をかけることにより、フィルム状電気二重層キャパシタが得られた。

得られたフィルム状電気二重層キャパシタは、〔アルミニウム集電体／分極性電極／固体高分子電解質層／分極性電極／アルミニウム集電体〕という構成をとり、電極とセパレータとが強固に結合し、充放電可能であり、電気二重層キャパシタとして有効に機能することが認められる。

〔実施例 28〕 電気二重層キャパシタ (7)

実施例 21 で得られた分極性電極の表面に実施例 8 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物をやや過剰気味に配置し、この上に別の同一構成の分極性電極を対向するように重ね合わせて、一対の分極性電極間のギャップが $25 \mu m$ となるように圧力をかけ、約 $100^{\circ}C$ で 1 時間放置して硬化させた。

これにより、実施例 21 の一対の分極性電極の間に配置した実施例 8 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物が熱重合して固体高分子電解質層が形成され、フィルム状電気二重層キャパシタが得られた。

得られたフィルム状電気二重層キャパシタは、〔アルミニウム集電体／分極性電極／固体高分子電解質層／分極性電極／アルミニウム集電体〕という構成をとり、電極とセパレータとが強固に結合し、充放電可能であり、電気二重層キャパシタとして有効に機能することが認められる。

〔実施例 29〕 電気二重層キャパシタ (8)

実施例 21 で得られた分極性電極の表面に実施例 18 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物をやや過剰気味に配置し、この上に別の同一構成の分極性電極を対向するように重ね合わせて、一対の分極性電極間のギャップが $25 \mu m$ となるように圧力をかけ、約 $100^{\circ}C$ で 1 時間放置して硬化させた。

これにより、実施例 21 の一対の分極性電極の間に配置した実施例 18 の電気二重層キャパシタ用電解質組成物が熱重合して固体高分子電解質層が形成され、フィルム状電気二重層キャパシタが得られた。

得られたフィルム状電気二重層キャパシタは、〔アルミニウム集電

体／分極性電極／固体高分子電解質層／分極性電極／アルミニウム集電体] という構成をとり、電極とセパレータとが強固に結合し、充放電可能であり、電気二重層キャパシタとして有効に機能することが認められる。

請求の範囲

1. (A) 分子中に下記一般式(1)で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物と、(B) イオン導電性塩とを主成分とすることを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解質組成物。



(式中、nは20以上の数を示す。)

2. (A) 分子中に下記一般式(1)で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物と、(B) イオン導電性塩と、(C) 架橋可能な官能基を有する化合物とを主成分とすることを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解質組成物。



(式中、nは20以上の数を示す。)

3. J I S K 6 8 5 4 (1994)に準拠した接着強度が0.1kN/m以上である請求の範囲第1項又は第2項記載の電気二重層キャパシタ用電解質組成物。

4. 上記(C)成分の化合物が架橋することによって得られるポリマーの三次元網目構造に、上記(A)成分の高分子化合物の分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目構造を有すると共に、上記(B)成分のイオン導電性塩を含むことを特徴とする電気二重層キャパシ

タ用固体高分子電解質。

5. J I S K 6 8 5 4 (1994) に準拠した接着強度が 0.1 k N/m 以上である請求の範囲第 4 項記載の電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質。

6. (A) 分子中に下記一般式 (1) で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度 20 以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度 0.3 以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物と、(D) 高面積材料と、(E) 導電材とを主成分とすることを特徴とする分極性電極用組成物。



(式中、n は 20 以上の数を示す。)

7. (A) 分子中に下記一般式 (1) で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度 20 以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度 0.3 以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物と、(C) 架橋可能な官能基を有する化合物と、(D) 高面積材料と、(E) 導電材とを主成分とすることを特徴とする分極性電極用組成物。



(式中、n は 20 以上の数を示す。)

8. J I S K 6 8 5 4 (1994) に準拠した方法での接着強度が 0.1 k N/m 以上である請求の範囲第 6 項又は第 7 項記載の分極性電極用組成物。

9. 請求の範囲第 6 項、第 7 項又は第 8 項記載の分極性電極用組成物

を集電体上に塗布してなることを特徴とする分極性電極。

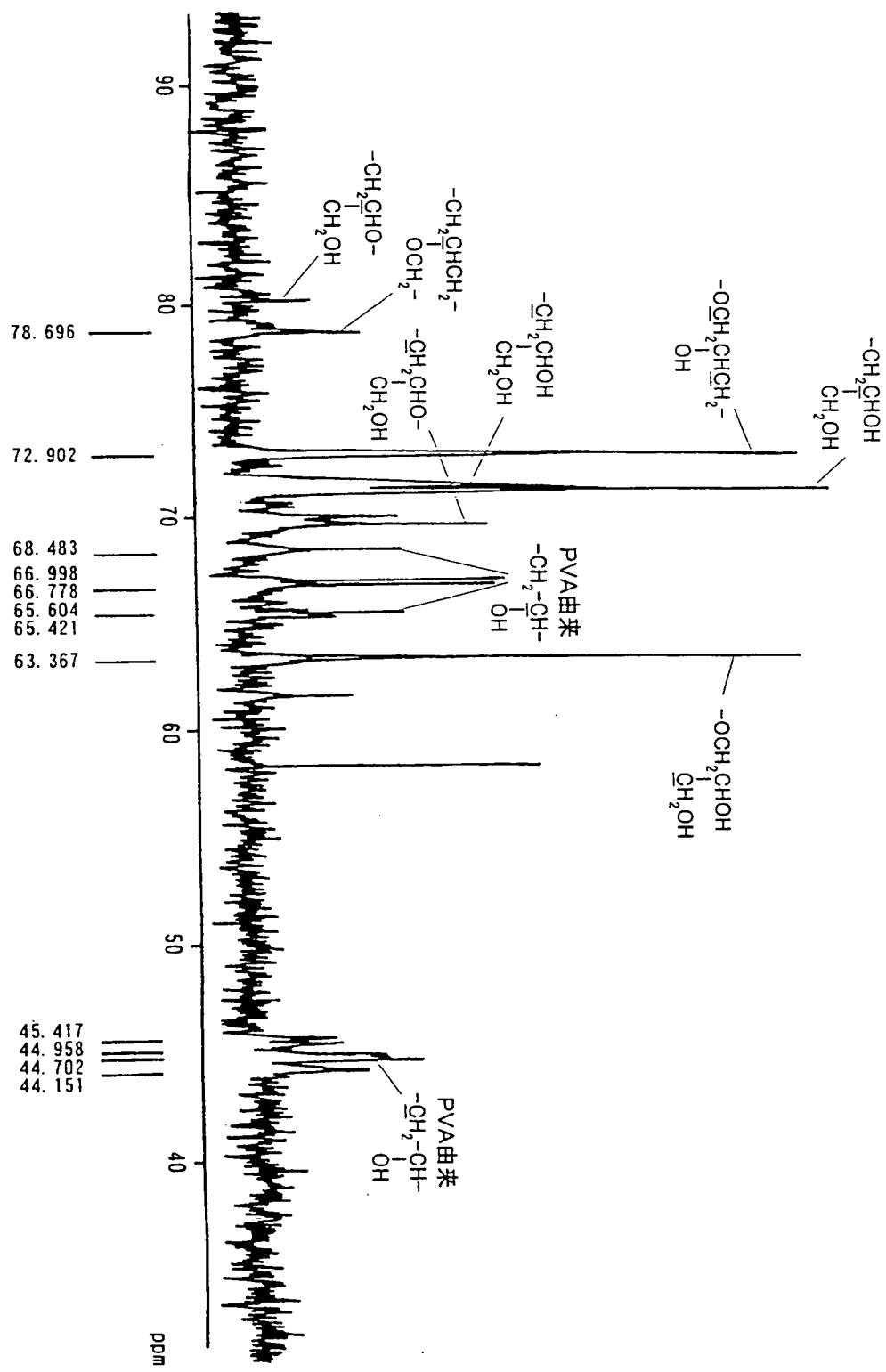
10. 一対の分極性電極の間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記一対の分極性電極として請求の範囲第9項記載の分極性電極を用いると共に、上記セパレータとしてセパレータ基材にイオン導電性塩含有溶液を含浸させてなるセパレータを用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

11. 一対の分極性電極の間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記一対の分極性電極として請求の範囲第9項記載の分極性電極を用いると共に、上記セパレータとしてセパレータ基材に請求の範囲第1項又は第2項記載の電気二重層キャパシタ用電解質組成物を塗布又は含浸させてなるセパレータを用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

12. 一対の分極性電極の間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記一対の分極性電極として請求の範囲第9項記載の分極性電極を用いると共に、上記セパレータとして請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ用電解質組成物からなる固体高分子電解質層を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

13. 一対の分極性電極の間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記一対の分極性電極として請求の範囲第9項記載の分極性電極を用いると共に、上記セパレータとして請求の範囲第4項又は第5項記載の電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01G9/038, 9/058, 9/155

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01G9/038, 9/058, 9/155

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-87482, A (Yuasa Battery Co., Ltd.), 28 March, 1990 (28.03.90), Claims & EP, 360508, A2	1-13
A	JP, 60-171714, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 05 September, 1985 (05.09.85), Claims (Family: none)	1-13
A	JP, 56-70623, A (Marcon Electron Co., Ltd.), 12 June, 1981 (12.06.81), Claims (Family: none)	1-13
A	JP, 4-296347, A (KURARAY CO., LTD.), 20 October, 1992 (20.10.92), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-13
A	JP, 6-150941, A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 31 May, 1994 (31.05.94), Claims (Family: none)	1-13
A	JP, 7-224202, A (The Nippon Synthetic Chemical Industry	1-13

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2000 (20.06.00)Date of mailing of the international search report
11 July, 2000 (11.07.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01735

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Co., Ltd.), 22 August, 1995 (22.08.95), Claims; Par. No. [0001]	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01G9/038, 9/058, 9/155

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01G9/038, 9/058, 9/155

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2-87482, A (湯浅電池株式会社), 28.3月.1990 (28.03.90), 特許請求の範囲&EP, 360508, A2	1-13
A	JP, 60-171714, A (日立マクセル株式会社), 5.9月.1985 (05.09.85), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 56-70623, A (マルコン電子株式会社), 12.6月.1981 (12.06.81), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.00

国際調査報告の発送日

11.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

桑原 清



5R 9375

電話番号 03-3581-1101 内線 3520

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 4-296347, A (株式会社クラレ), 20.10月.19 92 (20.10.92), 特許請求の範囲, 【0001】 (ファミ リーなし)	1-13
A	J P, 6-150941, A (三菱電線工業株式会社), 31.5月. 1994 (31.05.94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
A	J P, 7-224202, A (日本合成化学株式会社), 22.8月. 1995 (22.08.95), 特許請求の範囲, 【0001】 (フ アミリーなし)	1-13